

# Selbstdiffusion von Wasser in Schüttungen nanoporöser Kristalle für die adsorptive Wärmetransformation

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig  
genehmigte  
DISSERTATION  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.,

vorgelegt

von M. Sc. Tobias Splith  
geboren am 6. Juli 1988 in Leipzig

Gutachter: Dr. Frank Stallmach  
Prof. Dr. Monika Schönhoff

Tag der Verleihung: 19. November 2018





# Bibliographische Beschreibung:

Splith, Tobias

*Selbstdiffusion von Wasser in Schüttungen nanoporöser Kristalle für die adsorptive Wärmetransformation*

Universität Leipzig, Dissertation

111 S.<sup>1</sup>, 79 Lit.<sup>2</sup>, 44 Abbildungen, 8 Tabellen

---

**Referat:** Die Diffusion von Wasser wurde im zeolithischen Silicoaluminophosphat SAPO-34 sowie den metallorganischen Gerüstverbindungen Aluminiumfumarat, MIL-100(Al) und CAU-10-H mittels Kernspinresonanz mit gepulsten Feldgradienten untersucht. Diese mikrokristallinen, nanoporösen Wirtssysteme stellen vielversprechende und zum Teil bereits eingesetzte Materialien für die adsorptive Wärmetransformation dar. Die Diffusion von Wasser im Aluminiumfumarat und im MIL-100(Al) wird durch einen Austausch der Wassermoleküle zwischen den Porenräumen der Wirtssysteme und der die Kristalle umgebenden Gasphase beeinflusst. Für die Auswertung wurde ein bekanntes Zweibereichsmodell für die Spezialfälle der behinderten (MIL-100(Al)) und anisotropen (Aluminiumfumarat) intrakristallinen Diffusion erweitert. Mittels numerischer Intergration ermöglicht diese Methodik eine über die Variation der Beobachtungszeit konsistente Beschreibung der NMR-Daten und liefert Informationen über die intrakristalline Diffusion sowie über die mittleren Aufenthaltszeiten der Moleküle.

**Abstract:** The Diffusion of water in the zeolitic silicoaluminophosphate SAPO-34 and the metal-organic frameworks aluminum fumarate, MIL-100(Al) and CAU-10-H was studied by means of pulsed field gradient nuclear magnetic resonance. These microcrystalline nanoporous host systems are promising materials for adsorptive heat transformation applications. The diffusion of water in aluminum fumarate and in MIL-100(Al) is influenced by an exchange between the intracrystalline pore space and the intercrystalline void space. For the evaluation of the data the two-site exchange model was extended to the cases of restricted (MIL-100(Al)) and anisotropic (aluminum fumarate) intracrystalline diffusion. By means of numerical integration this method allows a consistent description of the NMR data and yields information about the intracrystalline diffusion and the mean residence times of the molecules.

---

<sup>1</sup>S. (Seitenzahl insgesamt)

<sup>2</sup>Lit. (Anzahl der im Literaturverzeichnis ausgewiesenen Literaturangaben)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ausgewählte kristalline nanoporöse Wirtssysteme</b>	<b>5</b>
2.1	Silicoaluminophosphat SAPO-34 . . . . .	6
2.2	Aluminiumfumarat . . . . .	7
2.3	Aluminiumisophthalat CAU-10-H . . . . .	8
2.4	Aluminiumform des MIL-100 . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Grundlagen der verwendeten Methoden</b>	<b>13</b>
3.1	Selbstdiffusion . . . . .	14
3.1.1	Lösung der Diffusionsgleichung . . . . .	14
3.1.2	Diffusion in Gasen . . . . .	15
3.1.3	Diffusion als aktivierter Prozess . . . . .	16
3.2	Kernspinresonanz . . . . .	17
3.2.1	Phänomenologische Beschreibung . . . . .	17
3.2.2	Diffusionsuntersuchungen mit gepulsten Feldgradienten .	18
3.2.3	Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos mit gepulsten Feldgradienten . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Das Zweibereichsmodell und seine Weiterentwicklung</b>	<b>21</b>
4.1	Das Zweibereichsmodell für isotrope Diffusion in beiden Bereichen	22
4.1.1	Schematische Darstellung des Modells . . . . .	22
4.1.2	Mathematische Beschreibung des Modells . . . . .	23
4.1.3	Gemittelter Diffusionskoeffizient und Zeitregime des Aus- tauschs . . . . .	25
4.2	Anisotrope Diffusion in der intrakristallinen Phase . . . . .	27

4.2.1	Allgemeine Beschreibung von anisotroper Diffusion in einer Schüttung . . . . .	27
4.2.2	Anisotrope Diffusion in einem Zweibereichssystem . . . .	28
4.2.3	Über mehrere Austausche gemittelter Diffusionskoeffizient für anisotrope Diffusion . . . . .	29
4.3	Behinderte intrakristalline Diffusion . . . . .	30
4.3.1	Allgemeine Beschreibung von behinderter Diffusion . . .	30
4.3.2	Behinderte Diffusion in einem Zweibereichssystem . . . .	33
4.3.3	Sonderfälle der behinderten Diffusion im Zweibereichsmodell . . . . .	34
4.4	Numerische Näherung der Spin-Echo-Dämpfungskurven in Zweibereichssystemen . . . . .	34
4.4.1	Allgemeine Näherung durch Riemann-Summe . . . . .	34
4.4.2	Näherung unter Berücksichtigung der kurzen mittleren interkristallinen Aufenthaltszeiten . . . . .	35
4.4.3	Abschätzung des Näherungsfehlers . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Probenpräparation und Durchführung der PFG NMR-Experimente</b>	<b>43</b>
5.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	44
5.1.1	Silicoaluminophosphat SAPO-34 . . . . .	44
5.1.2	Aluminiumfumarat . . . . .	44
5.1.3	Aluminiumisophthalat CAU-10-H . . . . .	45
5.1.4	Aluminiumform des MIL-100 . . . . .	46
5.2	Probenvorbereitung und $^1\text{H}$ -Relaxometrie . . . . .	47
5.3	Diffusionsmessungen bei kurzen transversalen Relaxationszeiten	48
5.4	Durchführung der NMR-Diffusionsuntersuchungen . . . . .	50
5.4.1	Allgemeine Durchführung . . . . .	50
5.4.2	Wasser in SAPO-34-Kristallen . . . . .	51
5.4.3	Wasser in großen Al-FUM-Kristallen . . . . .	51
5.4.4	Wasser in einer binderbasierten Schicht von kleinen Al-FUM-Kristallen . . . . .	52
5.4.5	Wasser in CAU-10-H-Kristallen . . . . .	52
5.4.6	Wasser in MIL-100(Al)-Kristallen . . . . .	53

<b>6</b>	<b>Selbstdiffusion von Wasser in den porösen Wirtsystemen</b>	<b>55</b>
6.1	Selbstdiffusion in SAPO-34 . . . . .	56
6.2	Selbstdiffusion in großen Al-FUM-Kristallen . . . . .	60
6.2.1	Auswertung mit dem Modell der anisotropen Diffusion .	60
6.2.2	Auswertung mit dem für anisotrope Diffusion erweiterten Zweibereichsmodell . . . . .	62
6.2.3	Diskussion der ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten .	65
6.3	Selbstdiffusion in einer Schicht von Al-FUM-Kristallen . . . . .	67
6.4	Selbstdiffusion in CAU-10-H . . . . .	70
6.5	Selbstdiffusion in MIL-100(Al) . . . . .	73
6.5.1	Auswertung über den Anstieg bei großen Werten von $q^2\Delta$	73
6.5.2	Auswertung mit dem erweiterten Zweibereichsmodell . .	74
6.5.3	Vergleich der beiden Auswertungsmethoden und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>99</b>

## Kapitel 1

# Einleitung und Motivation

Nanoporöse kristalline Festkörper, wie z.B. Zeolithe und metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic frameworks*, *MOFs*), bilden eine Stoffklasse, die sowohl in der aktuellen Forschung als auch in Anwendungen und im alltäglichen Leben eine erhebliche Rolle spielen. Insbesondere in der chemischen Verfahrenstechnik sind solche nanoporösen Feststoffe aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften ihrer großen inneren Oberfläche in vielen Gebieten unverzichtbar. Stofftrennung (molekulare Siebe), Katalyse und Adsorption sind Einsatzgebiete mit erheblichem wirtschaftlichen Potenzial. Insbesondere bei der Nutzung der physikalischen Adsorption (Physisorption) ergaben sich in jüngster Vergangenheit interessante Ansätze, Zeolithe und MOFs für die adsorptive Wärmetransformation einzusetzen [1]. Hierbei wird die Adsorptionswärme von Gastmolekülen in dem nanoporösen Wirtssystem in einem thermodynamischen Kreisprozess genutzt.

Bei vielen Anwendungsgebieten von nanoporösen Materialien ist die Beweglichkeit der adsorbierten Gastmoleküle von großer Bedeutung. So wird zum Beispiel bei Prozessen der adsorptiven Wärmetransformation die Zyklusdauer sowohl durch die Diffusion der Gastmoleküle als auch durch den Wärmetransfer beeinflusst [2]. Durch das Aufbringen der porösen Kristalle auf einen Wärmetauscher mittels direkter Kristallisation [3] oder mit Hilfe eines Binders [4] ist es möglich, den Wärmetransfer zu optimieren.

Es folgt, dass die Untersuchung der Diffusion von Gastmolekülen eine große Bedeutung für die Optimierung von Anwendungsprozessen nanoporöser Wirtssysteme hat. Hierzu haben sich verschiedenste Methoden etabliert. So können zum Beispiel die Konzentrationsprofile der Gastmoleküle während eines Adsorptionsschrittes mittels Interferenzmikroskopie [5] sowie Röntgen- [6] und In-

frarotspektroskopie [7] aufgenommen und daraus Rückschlüsse über die Transportdiffusion gezogen werden. Eine wichtige nichtinvasive Methode zur Untersuchung der Selbstdiffusion ist die Kernspinresonanz mit gepulsten Feldgradienten (englisch: "*pulsed field gradient nuclear magnetic resonance*", PFG NMR) [8, 9], welche die brownsche Bewegung der Gastmoleküle im thermodynamischen Gleichgewicht, die sogenannte Selbstdiffusion, untersucht. Weiterhin ist zu erwähnen, dass Molekulardynamik-Simulationen (MD-Simulationen) die Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und dem porösen Wirtssystem simulieren und dadurch aussagekräftige Vorhersagen über die Diffusionskoeffizienten der Moleküle getroffen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird die Selbstdiffusion von Wasser in den nanoporösen Wirtssystemen SAPO-34, Aluminiumfumarat (Al-FUM), MIL-100(Al) und CAU-10-H mittels PFG NMR untersucht. Diese Materialien sind mit Wasser als Gastmolekül vielversprechend für Prozesse der adsorptiven Wärmetransformation. Sie zeichnen sich durch eine hohe Adsorptionswärme und einen stufenartigen Anstieg in der Wasseradsorptionsisotherme aus. Durch die starken Wechselwirkungen zwischen den porösen Wirtssystemen und den adsorbierten Wassermolekülen sind in diesen Materialien die  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxationszeiten relativ kurz, wodurch sich herausfordernde Bedingungen für die Anwendung der PFG NMR-Methode ergeben. Zur Auswertung der mittels PFG NMR aufgenommenen Daten wird in der vorliegenden Arbeit u.a. ein Modell entwickelt, welches den Austausch der Wassermoleküle zwischen der adsorbierten Phase und der die porösen Kristalle umgebenden Gasphase während der PFG NMR-Messung behandelt. Hierzu wird das Modell zum Austausch in einem Zweibereichssystem von Kärger [10, 11] auf den Fall von anisotroper intrakristalliner Diffusion und auf den Fall behinderter intrakristalliner Diffusion erweitert.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden die untersuchten nanoporösen Wirtssysteme vorgestellt und ein kurzer Einblick in den wissenschaftlichen Stand der Charakterisierung dieser Materialien gegeben. Dabei wird besonderes Augenmerk auf Untersuchungen, welche sich mit Anwendungen der adsorptiven Wärmetransformation beschäftigen, und auf Diffusionsuntersuchungen von Gastmolekülen in den Wirtssystemen gelegt. Das darauf folgende Kapitel beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen der Diffusion im Allgemeinen sowie der

Messmethode der PFG NMR. Das dritte Kapitel stellt das von Kärger entwickelte Modell für NMR-Diffusionsmessungen in Zweibereichssystemen vor und erweitert anschließend dieses Modell auf den Fall anisotroper intrakristalliner Diffusion und auf den Fall behinderter intrakristalliner Diffusion. In dem darauf folgenden Kapitel werden die experimentellen Rahmenbedingungen erläutert und dabei insbesondere auf PFG NMR-Messungen bei niedrigen Relaxationszeiten eingegangen. Das sechste Kapitel stellt die mittels PFG NMR ermittelten Datensätze vor und beschreibt die Auswertung und Diskussion derselben. Abschließend werden die Ergebnisse im siebten Kapitel zusammengefasst.





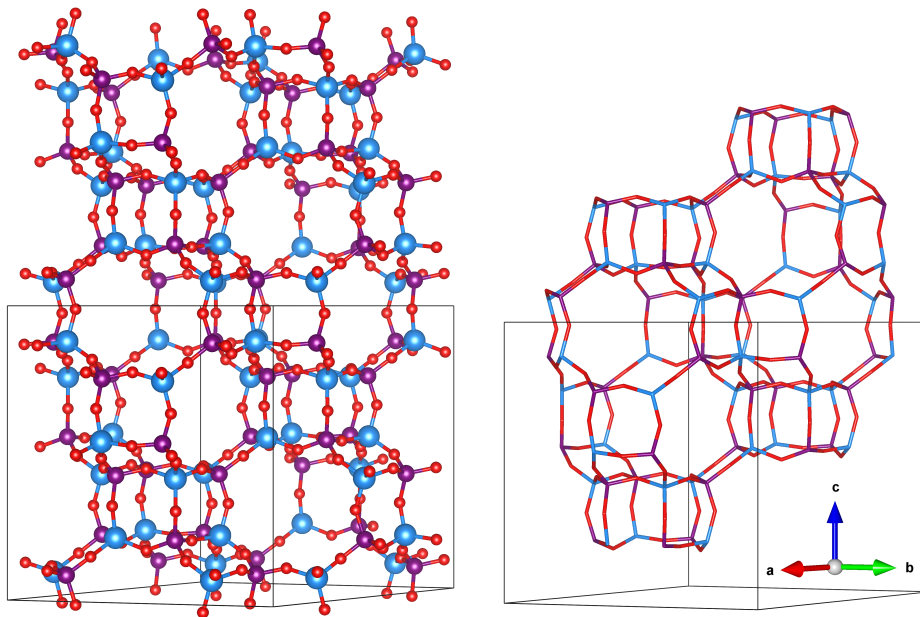
## Kapitel 2

# Ausgewählte kristalline nanoporöse Wirtssysteme

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten porösen Wirtssysteme vorgestellt. Hierbei soll ein kurzer Überblick über die Struktur und das Porensystem der jeweiligen Materialien gegeben werden. Weiterhin wird insbesondere auf den Stand der Forschung bei der Anwendung der Materialien zur adsorptiven Wärmetransformation eingegangen.

## 2.1 Silicoaluminophosphat SAPO-34

SAPO-34 ist ein Vertreter der Silicoaluminophosphate und stellt ein mikroporöses Material mit einer Struktur, welche analog zum zeolithischen Chabasit ist [12], dar. Der sich in dieser Struktur ergebende Porenraum ist anisotrop und setzt sich aus Poren mit einer Größe von  $0,67\text{ nm} \times 1,0\text{ nm}$  zusammen, welche durch Fenster mit einem Durchmesser von  $0,43\text{ nm}$  verbunden sind. Der Einfluss der Anisotropie auf die Diffusion von Wasser im Chabasit wurde von Bär *et al.* mit Hilfe von PFG NMR untersucht [13] und von Chanajaree *et al.* durch molekular-dynamische Simulationen modelliert [14]. Dabei wurden für das Verhältnis zwischen den Elementen des Diffusionstensors Werte von  $D_{\parallel}/D_{\perp} = 0,4$  bzw.  $D_{\parallel}/D_{\perp} = 0,3$  ermittelt. In Abbildung 2.1 ist die Kristallstruktur des SAPO-34 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Kristallstruktur (links) und Käfige (rechts) des SAPO-34 (CIF-Datei aus [15] dargestellt mit VESTA [16]). Aluminiumatome sind blau, Sauerstoffatome rot und Positionen, auf denen sich entweder Siliziumatome oder Phosphoratome befinden, lila dargestellt.

Die Adsorptionswärme von Wasser im SAPO-34 ist bei niedrigen Beladungen mit  $90\text{ kJ/mol}$  vergleichsweise groß, während sie sich bei größeren Beladungen einem Wert zwischen  $60\text{ kJ/mol}$  und  $65\text{ kJ/mol}$  annähert [17]. Die Ursache für diese Beladungsabhängigkeit der Adsorptionswärme wurde in [18] mit

Neutronenstreuung, in [19] mit ab-initio-Simulationen und in [20] mit NMR-Spektroskopie untersucht. Alle Untersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass die Wasseradsorption im SAPO-34 durch zwei Hydratisierungsschritte zu beschreiben ist, wobei die Brönstedtsäuren im Kristallgitter die primären Adsorptionsplätze darstellen, während als sekundäre Adsorptionsplätze die Aluminiumatome identifiziert wurden.

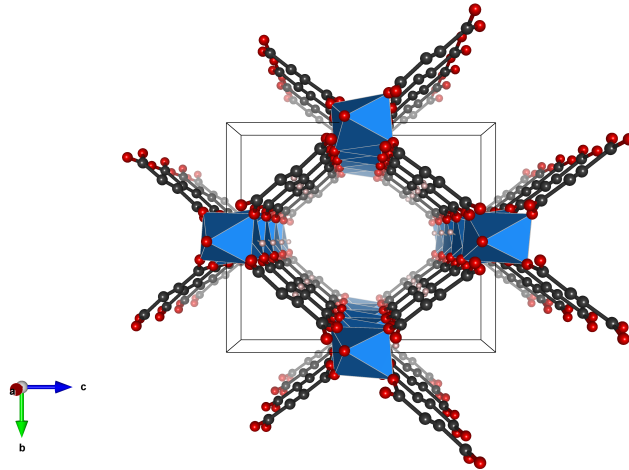
SAPO-34 wird bereits in kommerziell erhältlichen Wärmetauschern zur adsorptiven Wärmetransformation eingesetzt. Zur weiteren Optimierung dieser Systeme wird vor allem das Aufbringen der SAPO-34 Kristalle durch direkte Kristallisation auf den Wärmetauscher untersucht [21, 3].

Diffusionsuntersuchungen von Alkoholen im SAPO-34 wurden von Remi *et al.* mit zeitlich aufgelösten Adsorptionsexperimenten durchgeführt [22]. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind hierbei stark von der Kettenlänge der betrachteten Moleküle abhängig. In der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion von Wasser im SAPO-34 mit PFG NMR untersucht. Teile der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in [23] veröffentlicht.

## 2.2 Aluminiumfumarat

Aluminiumfumarat (Al-FUM) ist eine metallorganische Gerüstverbindung, welche sich aus Ketten von  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern und Fumarat-Ionen zusammensetzt und wurde zuerst von Kiener *et al.* [24] synthetisiert. Alvarez *et al.* gelang es, durch eine Modifikation der Synthese die Kristallinität der Al-FUM-Kristalle zu erhöhen, wodurch die Struktur dieses Materials analysiert werden konnte [25]. Al-FUM ist analog zum MIL-53(Al)-BDC aufgebaut. Der Porenraum besteht aus eindimensionalen Kanälen mit einem freien Durchmesser von etwa 0,57 nm. Abbildung 2.2 zeigt eine Darstellung des Kristallsystems von Al-FUM entlang der Kanalrichtung.

Jeremias *et al.* untersuchten Al-FUM auf seine Anwendbarkeit für die adsorptive Wärmetransformation und konnten dabei eine hohe hydrothermale Stabilität einer Al-FUM-Schicht über mehrere Zyklen nachweisen [26]. Die Adsorptionswärme von Wasser im Al-FUM wurde mit etwa 50 kJ/mol ermittelt. Kummer *et al.* demonstrieren in [27] die Funktionalität einer auf Al-FUM basierten adsorptiven Kältemaschine. Dazu wurde ein Wärmetauscher mit ei-



**Abbildung 2.2:** Kristallstruktur des Al-FUMs entlang der Kanalrichtung (CIF-Datei aus [25] dargestellt mit VESTA [16]).  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder sind blau dargestellt, während Kohlenstoffatome schwarz und Sauerstoffatome rot sind. Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

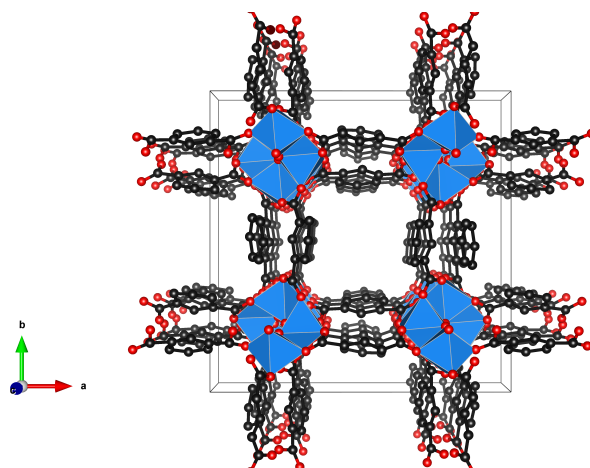
ner binderbasierten Schicht von Al-FUM überzogen. Der Leistungskoeffizient dieses Versuchsaufbaus in einem Kreisprozess wurde unter verschiedenen Bedingungen ermittelt und die Kühlleistung errechnet. In [28] wird der Einsatz von Al-FUM als Material für die Entsalzung von Wasser nach einem mit der adsorptiven Wärmetransformation vergleichbaren Prinzip untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion von Wasser in großen Kristallen und in einer binderbasierten Schicht von kleineren Kristallen untersucht. Die Ergebnisse wurden bereits in [29] veröffentlicht.

### 2.3 Aluminiumisophthalat CAU-10-H

CAU-10-H ist eine metallorganische Gerüstverbindung, welche aus Ketten von  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern und Isophthalat-Ionen zusammengesetzt ist. Dieses Material wurde zuerst von Reinsch *et al.* beschrieben [30]. Der Porenraum von CAU-10-H besteht aus sinusförmigen Kanälen, welche parallel zueinander verlaufen. Diese Kanäle haben einen freien Durchmesser von etwa 0,4 nm. In Abbildung 2.3 ist die Kristallstruktur des CAU-10-H schematisch dargestellt.

In [30] wird außerdem die Adsorption von Wasserdampf im CAU-10-H und in anderen Derivaten des CAU-10 untersucht. Fröhlich *et al.* berichten in



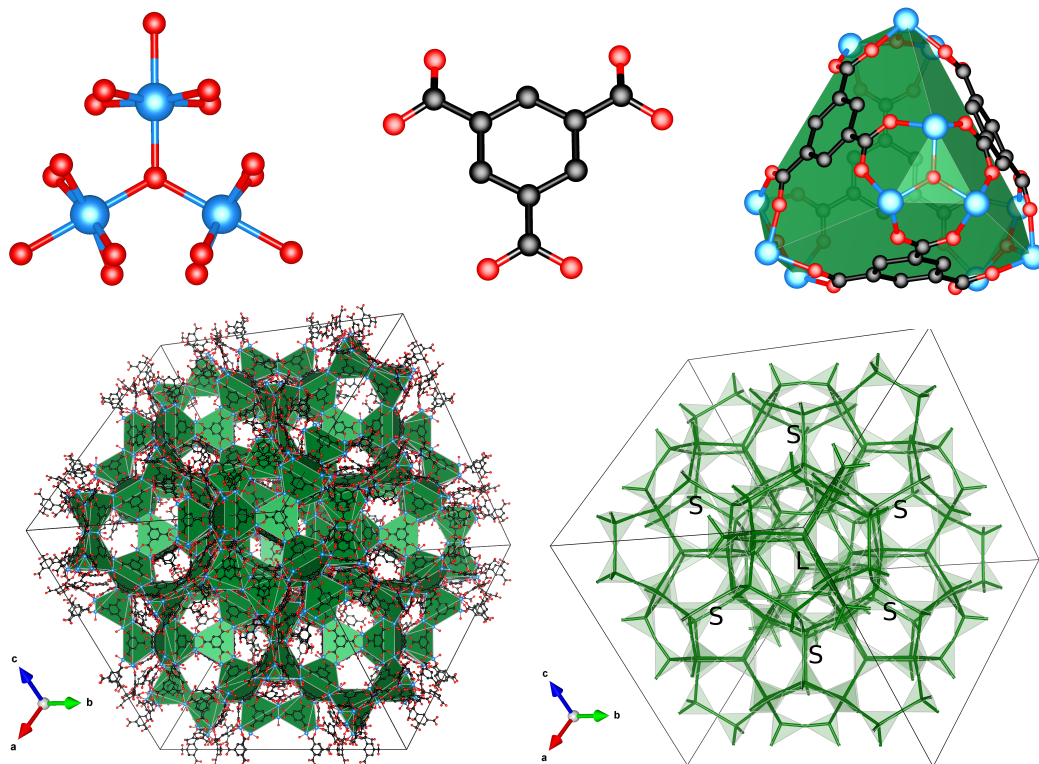
**Abbildung 2.3:** Kristallstruktur des CAU-10-H (CIF-Datei aus [30] dargestellt mit VESTA [16]) entlang der Kanalrichtung.  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder sind blau dargestellt, während Kohlenstoffatome schwarz und Sauerstoffatome rot sind. Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

[31] von der außergewöhnlichen hydrothermalen Stabilität des CAU-10-H über mehrere Zyklen. In einer weiteren Veröffentlichung von Fröhlich *et al.* [32] wird die hydrothermale Stabilität einer binderbasierten Schicht von CAU-10-H Kristallen über 10000 Adsorptionszyklen bestätigt. Weiterhin werden die Wechselwirkungen von Wassermolekülen mit dem porösen Wirtmaterial und eine Änderung der Kristallstruktur während der Wasseradsorption untersucht. In [33] zeigen de Lange *et al.*, dass CAU-10-H durch direkte Kristallisation auf einem Aluminiumsubstrat synthetisiert werden kann und somit eine binderfreie Beschichtung eines Wärmetauschers möglich ist.

## 2.4 Aluminiumform des MIL-100

MIL-100 ist eine metallorganische Gerüstverbindung, welche sich aus dreiwertigen metallischen Kationen und Trimesat-Ionen (1,3,5-Benzoltricarboxylat) zusammensetzt. Die Variante des MIL-100 mit Chrom als Kation (MIL-100(Cr)) wurde als erste in einer Veröffentlichung von Férey *et al.* beschrieben [34]. Weitere Formen des MIL-100 mit anderen Metallionen wurden in [35, 36, 37, 38, 39] charakterisiert. Im MIL-100 setzen sich die Trimere der metallischen Kationen und die Trimesationen zu Supertetraedern zusammen. Diese Supertetraeder sind analog zum MTN-Zeolith angeordnet und bilden zwei verschiedene Ty-

pen von Käfigen. Die Käfige haben Durchmesser von 2,5 nm (kleine Käfige, S) bzw. 2,9 nm (große Käfige, L) und sind durch zwei Arten von Fenstern (Fünfring: 0,52 nm Durchmesser und Sechsring: 0,88 nm Durchmesser) miteinander verbunden [41]. In Abbildung 2.4 ist der Aufbau des MIL-100 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Darstellung des Kristallsystems des MIL-100. In der oberen Zeile ist ein Aluminiumtrimer, ein Trimesat und ein Supertetraeder gezeigt (von links nach rechts). Die linke Darstellung in der unteren Zeile zeigt die Einheitszelle des MIL-100(Al)- Kristallsystems (CIF-Datei aus [35] dargestellt mit VESTA [16]). Aluminiumatome sind blau, Sauerstoffatome rot und Kohlenstoffatome schwarz dargestellt. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Supertetraeder werden durch grüne Flächen repräsentiert. Die rechte Abbildung der unteren Zeile zeigt die Einheitszelle des analogen MTN-Zeoliths (CIF-Datei aus [15]). In dieser Abbildung sind die beiden Käfigtypen gekennzeichnet (großer Käfig in der Mitte (L) umgeben von kleineren Käfigen (S)).

Jeremias *et al.* untersuchen in [40] die Verwendbarkeit von der Eisen- und der Aluminiumform des MIL-100 (MIL-100(Fe) bzw. MIL-100(Al)) für Anwendungen der adsorptiven Wärmetransformation. Es wird gezeigt, dass bei-

de Materialien eine gute hydrothermale Stabilität aufweisen und relativ große Mengen an Wassermolekülen aufnehmen können.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten NMR-Diffusionsuntersuchungen von Wasser im MIL-100(Al) wurden bereits in [41] veröffentlicht. Weiterhin sind in [41] Untersuchungen mit moleküldynamischen Simulationen dargestellt. In der vorliegenden Arbeit werden die PFG NMR-Daten, welche in [41] veröffentlicht wurden, mit dem erweiterten Zweibereichsmodell ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung werden zur Veröffentlichung vorbereitet [42].





## Kapitel 3

# Grundlagen der verwendeten Methoden

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundbegriffe der NMR-Diffusionsmessungen, welche im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden, um die Diffusion von Wasser in mikroporösen Wirtsystemen zu untersuchen, erläutert. Dazu werden zuerst die Begriffe der Diffusion und der Selbstdiffusion eingeführt und der Propagator als Lösung der Diffusionsgleichung vorgestellt. Weiterhin wird auf die Beschreibung der Diffusion in Gasen sowie in Mikroporen eingegangen. Anschließend wird ein kurzer Überblick über die Grundlagen der Kernspinresonanz gegeben und das grundlegende Prinzip von NMR-Experimenten mit gepulsten magnetischen Feldgradienten vorgestellt.

## 3.1 Selbstdiffusion

### 3.1.1 Lösung der Diffusionsgleichung

Der Begriff Diffusion bezeichnet im Allgemeinen die einem Konzentrationsgradienten entgegengesetzte Teilchenbewegung. Doch auch in Systemen, welche sich makroskopisch im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, kommt es durch die brownsche Molekularbewegung zur sogenannten Selbstdiffusion. Gelingt es, einen Teil der betrachteten Teilchen zu markieren, ohne dabei deren Eigenschaften zu verändern, so kann mit der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathbf{D} \nabla^2 c^*(\mathbf{r}, t) \quad (3.1)$$

der Selbstdiffusionstensor  $\mathbf{D}$  als ein Maß für die Beweglichkeit der betrachteten Teilchen bestimmt werden [43], wobei  $c^*(\mathbf{r}, t)$  die Konzentration der markierten Teilchen in Abhängigkeit vom Ort  $\mathbf{r}$  und von der Zeit  $t$  darstellt. Mit der Anfangsbedingung

$$c^*(\mathbf{r}, 0) = \delta\{\mathbf{r} - \mathbf{r}_0\} \quad (3.2)$$

ergibt sich für die Selbstdiffusion in einem homogenen, isotropen und unbeschränkten Bereich der Propagator

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t) = c^*(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4D\pi t)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{4Dt} \right\} \quad (3.3)$$

als Lösung für die Diffusionsgleichung (Gleichung 3.1) [8].  $D$  bezeichnet hierbei den Selbstdiffusionskoeffizienten, welcher für den Fall der isotropen Diffusion in Gleichung 3.1 mit

$$\mathbf{D} = D\mathbf{I}_3 \quad (3.4)$$

eingesetzt wird.  $\mathbf{I}_3$  stellt die dreidimensionale Einheitsmatrix dar.

Der Propagator repräsentiert eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher sich ein Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  im Volumenelement  $d\mathbf{r}$  im Abstand  $\mathbf{r} - \mathbf{r}_0$  von seinem Startpunkt  $\mathbf{r}_0$  aufhält, mit  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r}$  gegeben [8]. In der vorliegenden Arbeit werden neben dem Propagator der isotropen und unbeschränkten Diffusion (Gleichung 3.3) die Propagatoren der anisotropen Diffusion (Abschnitt 4.2.1) und der an einer kugelförmigen Oberfläche behinderten Diffusion (Abschnitt 4.3.1) genutzt.

### 3.1.2 Diffusion in Gasen

Im Allgemeinen ist der Selbstdiffusionskoeffizient von Teilchen durch Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung bestimmt. Im einfachsten Fall können diese Wechselwirkungen als Stöße mit anderen Teilchen bzw. mit Oberflächen betrachtet werden. In Gasen kann der Diffusionskoeffizient aus der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  und der mittleren thermischen Geschwindigkeit  $\bar{v}$  berechnet werden [44]:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (3.5)$$

Befinden sich in der Umgebung der betrachteten Teilchen weitere Teilchen gleicher Art, so ergibt sich nach der kinetischen Gastheorie für die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $m$  die Teilchenmasse.

Für elastische Stöße zwischen kugelförmigen Teilchen gilt für die mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}, \quad (3.7)$$

wobei  $\sigma$  den Stoßdurchmesser der betrachteten Teilchen und  $n$  die Teilchendichte darstellen. Für den Diffusionskoeffizienten folgt somit [44]

$$D = \frac{2}{3} \frac{1}{n \sigma^2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi^3 m}}. \quad (3.8)$$

Befinden sich die betrachteten Teilchen in einem binären Gasgemisch, in welchem die Stöße großteils mit Teilchen anderer Art stattfinden, so ergibt sich aus Gleichung 3.5 [44]

$$D_{12} = \frac{2}{3} \frac{1}{n \sigma_{12}^2} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi^3} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (3.9)$$

Der mittlere Stoßdurchmesser  $\sigma_{12}$  wird hierbei aus den Stoßdurchmessern  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  der jeweiligen Teilchen mit  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$  berechnet. Eine genauere Abschätzung des Diffusionskoeffizienten in binären Gasgemischen liefert die Chapman-Enskog-Theorie [45, 46] mit

$$D_{12} = \frac{3}{8} \frac{1}{n \sigma_{12}^2} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}. \quad (3.10)$$

Finden die Stöße hauptsächlich zwischen den betrachteten gasförmigen Teilchen und Oberflächen (Porenwände) statt, so spricht man von Knudsen-Diffusion. Hierbei kann der Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_K$  ebenfalls mit Gleichung 3.5 beschrieben werden [47], wobei  $\lambda$  nun die mittlere freie Weglänge zwischen den Oberflächen darstellt. Für Diffusion in langen, geraden, parallelen, zylinderförmigen Poren kann die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  mit dem Porendurchmesser ersetzt werden. Für komplexere Porengeometrien wird in einer Veröffentlichung von Evans *et al.* [48] die Gleichung

$$\lambda = \frac{9}{32} \frac{\phi}{q} \frac{1}{nR^2} \frac{1}{1 + \frac{1}{8}\pi a_1} \quad (3.11)$$

aufgestellt, wobei  $\phi$  die Porosität,  $q$  die Tortuosität und  $n$  die Teilchenzahl-dichte der Partikel mit der zu berücksichtigenden Oberfläche ist.  $a_1$  stellt einen Streufaktor dar, welcher für die meisten Gase mit  $a_1 \approx 1$  genähert werden kann.

Für den Fall, dass die gasförmigen Teilchen auf ihrem Diffusionsweg sowohl Stöße mit anderen Teilchen als auch Stöße mit Oberflächen vollführen, ergibt sich der Diffusionskoeffizient der betrachteten Teilchen zu [47]

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_K} . \quad (3.12)$$

#### 3.1.3 Diffusion als aktivierter Prozess

Teilchen, welche in Mikroporen adsorbiert sind, stehen in ständiger Wechselwirkung mit den Porenwänden und anderen adsorbierten Molekülen. Positionen im Porennetzwerk mit einer starken positiven Wechselwirkung werden hierbei als Adsorptionsplätze bezeichnet. Um Bewegungen in einem solchen System zu vollziehen, müssen die Teilchen energetische Barrieren zwischen den Adsorptionsplätzen überwinden. Die Diffusion kann hier als ein aktivierter Prozess beschrieben werden [8]. Mit der Arrhenius-Gleichung

$$D(T) = D_\infty \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\} \quad (3.13)$$

ergibt sich die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses  $E_A$ , welche die mittlere Höhe der Energiebarrieren zwischen den Adsorptionsplätzen darstellt.  $D_\infty$  ist der präexponentielle Faktor.

## 3.2 Kernspinresonanz

### 3.2.1 Phänomenologische Beschreibung

Bei der Kernspinresonanz werden die quantenmechanischen Besetzungszustände von spintragenden Kernen in einem homogenen statischen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  durch resonante Hochfrequenzimpulse (HF-Impulse)  $\mathbf{B}(t)$  aus dem Gleichgewichtszustand in einen angeregten Zustand überführt. Das homogene Magnetfeld sei hierbei parallel zur  $z$ -Richtung des Laborkoordinatensystems ausgerichtet. Die Kernspins sind mit einem magnetischen Moment  $\boldsymbol{\mu}$  verknüpft. In einer makroskopischen Probe summieren sich die magnetischen Momente aller Kernspins und bilden die makroskopische Magnetisierung

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i. \quad (3.14)$$

Im NMR-Experiment wird in der Regel die makroskopische Magnetisierung beobachtet. Die zeitliche Änderung von  $\mathbf{M}$  wird phänomenologisch durch die Bloch-Gleichung beschrieben [49]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{e}_z B_0 + \mathbf{B}(t)) - \frac{\mathbf{e}_x M_x + \mathbf{e}_y M_y}{T_2} - \mathbf{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (3.15)$$

In Gleichung 3.15 stellt  $T_1$  die longitudinale Relaxationszeit dar, welche die Zeitkonstante ist, mit der das angeregte System durch Abgabe der zugefügten Energie an das Gitter in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Dieser Relaxationsvorgang wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Die Zeitkonstante  $T_2$  in Gleichung 3.15 beschreibt die transversale Relaxation, welche die zeitliche Abnahme der Magnetisierung in  $x$ - $y$ -Richtung durch Fluktuationen des lokalen Magnetfelds zur Ursache hat.  $\gamma$  stellt das gyromagnetische Verhältnis der betrachteten Kernspins dar.

Im Gleichgewichtszustand ergibt sich aus Gleichung 3.15 eine makroskopische Magnetisierung  $M_0$  entlang der Richtung des Magnetfelds  $\mathbf{e}_z B_0$ . Durch das Einstrahlen eines HF-Impulses der Frequenz  $\gamma B_0$  in der  $x$ - $y$ -Ebene kann die makroskopische Magnetisierung abhängig von der Impulslänge ausgelenkt werden. Der in die  $x$ - $y$ -Ebene ausgelenkte Anteil der makroskopischen Magnetisierung  $M_{xy}$  präzediert mit der Resonanzfrequenz

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3.16)$$

in dieser Ebene. Dadurch wird in einer Spule senkrecht zu  $z$  eine Spannung induziert, welche proportional zum ausgelenkten Anteil der makroskopischen Magnetisierung ist. Diese Spannung wird im Folgenden als NMR-Signal  $M$  bezeichnet und wird in dieser Arbeit in willkürlichen Einheiten (engl.: *arbitrary units*, a.u.) angegeben.

#### 3.2.2 Diffusionsuntersuchungen mit gepulsten Feldgradienten

Durch die Überlagerung des homogenen Magnetfelds  $B_0$  mit einem magnetischen Feldgradienten  $\mathbf{G}$  können spintragende Teilchen anhand der Phase der Magnetisierung in der  $x$ - $y$ -Ebene in Abhängigkeit ihrer Position bezüglich der Richtung des Feldgradienten markiert werden [9]. Wird dieser Gradient nur für einen kurzen Zeitraum  $\delta$  angewendet, so spricht man von einem gepulsten Feldgradienten. Durch das Anwenden eines zweiten Feldgradientenimpulses gleicher Richtung, Intensität und Dauer (Vorzeichen abhängig von verwendeter Impulsfolge) kann die Markierung wieder aufgehoben werden, wenn die spintragenden Teilchen während der Zeit zwischen dem Beginn des ersten und des zweiten Gradienten  $\Delta$  keine Bewegung entlang der Richtung des magnetischen Feldgradienten vollführt haben. Hat solch eine Bewegung stattgefunden, so wird die Markierung nicht vollständig aufgehoben und es ergibt sich eine Dämpfung des NMR-Signals, welche durch die Gleichung [50]

$$\Psi(\gamma\delta\mathbf{G}, \Delta) = \int \int P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \Delta) \rho(\mathbf{r}_0) \exp\{-i\gamma\delta\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\} d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

beschrieben wird.  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t)$  ist hierbei der Propagator und  $\rho(\mathbf{r}_0)$  ist die Anfangsverteilung der betrachteten Teilchen.

Durch die Mittelung über alle Startpunkte der Teilchen ergibt sich der mittlere Propagator

$$\bar{P}(\mathbf{r}, \Delta) = \int P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \Delta) \rho(\mathbf{r}_0) d\mathbf{r}_0. \quad (3.18)$$

Die Spin-Echo-Dämpfung, welche in Gleichung 3.17 beschrieben wird, stellt also allgemein die Fouriertransformierte des mittleren Propagators dar.

Die ersten PFG NMR-Messungen wurden von Stejskal und Tanner beschrieben [51]. Dabei wurde die Impulsfolge des Hahnschen Spin-Echos mit gepulsten

Feldgradienten genutzt. Wird die Diffusion der betrachteten Teilchen mit dem in Gleichung 3.3 gegebenen Propagator (isotrope, ungehinderte Diffusion) beschrieben, so ist der mittlere Propagator

$$\overline{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4D\pi t)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt} \right\} \quad (3.19)$$

und es ergibt sich für rechteckige Gradienten hierbei aus Gleichung 3.17

$$\Psi(q, \Delta_{\text{eff}}) = \exp \left\{ -q^2 D \Delta_{\text{eff}} \right\}, \quad (3.20)$$

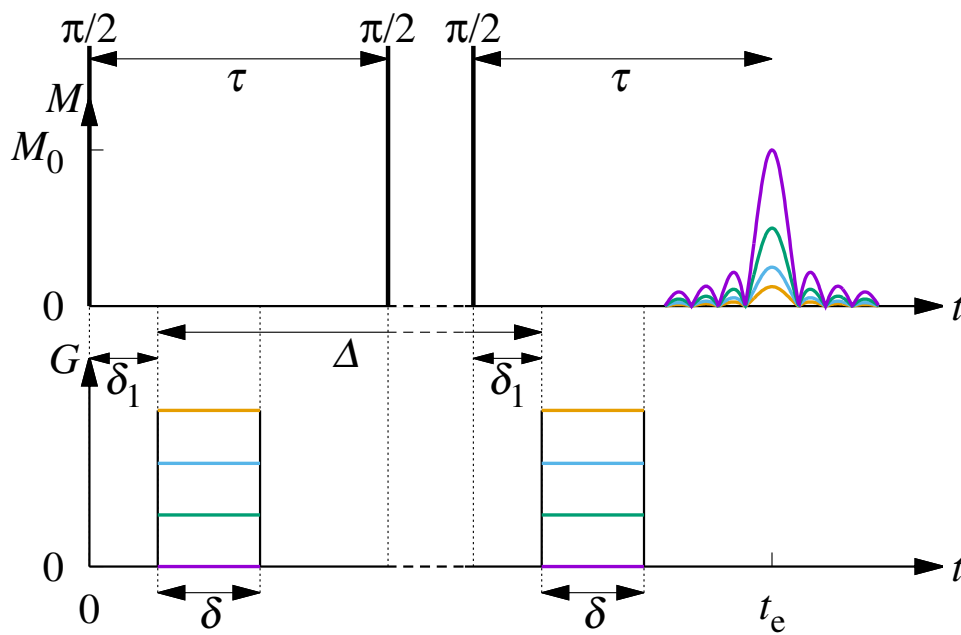
wobei  $q$  der Betrag des  $q$ -Vektors ist, welcher durch  $\mathbf{q} = \gamma \delta \mathbf{G}$  gegeben ist, und  $\Delta_{\text{eff}}$  die sogenannte effektive Beobachtungszeit

$$\Delta_{\text{eff}} = \Delta - \frac{\delta}{3} \quad (3.21)$$

darstellt. Gleichung 3.21 berücksichtigt hierbei, dass die Teilchen auch während der Gradientendauer  $\delta$  diffundieren. Nur für kurze Gradienten ( $\delta \ll \Delta$ ) ist diese Bewegung vernachlässigbar und es gilt  $\Delta_{\text{eff}} \approx \Delta$ . Dies wird allgemein als Näherung kurzer Gradientenimpulse (engl.: *narrow gradient pulse approximation*) bezeichnet [52, 9].

### 3.2.3 Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos mit gepulsten Feldgradienten

Im Rahmen der Untersuchung der Diffusion von Wasser in den in dieser Arbeit betrachteten Wirtssystemen ist die Impulsfolge des Hahnschen Spin-Echos mit gepulsten Feldgradienten ungeeignet, da sich hier relativ kurze transversale  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten ergeben und bei der Impulsfolge des Hahnschen Spin-Echos der Einfluss dieser Relaxation auf die Signalintensität sehr groß ist. Deshalb wurde in dieser Arbeit die Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos mit unipolaren Feldgradienten genutzt, welche in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist. Die Beobachtungszeit  $\Delta$  wird als die Zeit zwischen dem Beginn des ersten und dem Beginn des zweiten Gradientenimpulses definiert. Die Dauer der Gradientenimpulse wird mit  $\delta$  bezeichnet. Für die effektive Beobachtungszeit  $\Delta_{\text{eff}}$  gilt analog zur Impulsfolge des Hahnschen Spin-Echos Gleichung 3.21. Die Zeiten zwischen dem ersten und dem zweiten HF-Impuls und die Zeit zwischen dem dritten HF-Impuls und dem Spin-Echo sind gleich und werden



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos mit gepulsten Feldgradienten. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren verschiedene Gradientenintensitäten. Mit wachsender Gradientenintensität sinkt die Signalintensität des Spin-Echos. Die gestrichelten Linien stellen eine Unterbrechung in der Zeitachse dar, welche andeuten soll, dass  $\Delta$  für  $\Delta > \tau$  beliebig variierbar ist.

mit  $\tau$  bezeichnet. Weiterhin wird die Zeit zwischen dem ersten bzw. dritten HF-Impuls und dem Beginn des Gradientenimpulses als Totzeit  $\delta_1$  bezeichnet. Diese Bezeichnungen der einzelnen Zeiten werden in der Anwendung und in der Auswertung der PFG NMR-Experimente genutzt.



## Kapitel 4

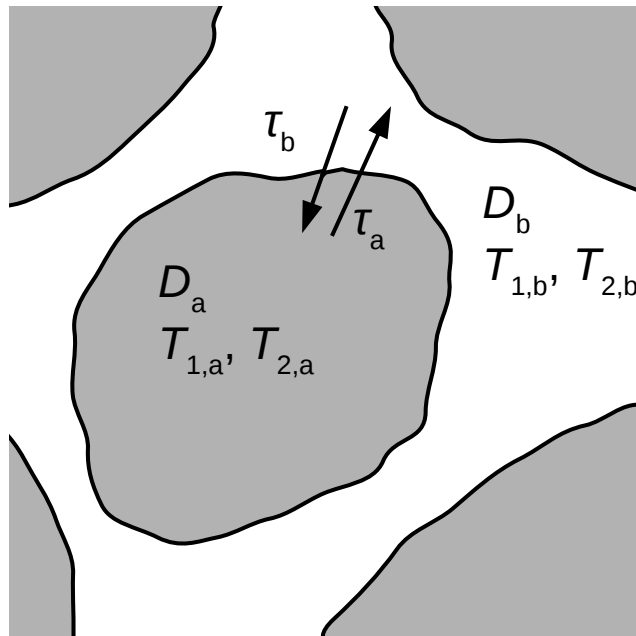
# Das Zweibereichsmodell und seine Weiterentwicklung

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird das von Kärger entwickelte Modell zur Beschreibung von NMR-Diffusionsuntersuchungen in Systemen mit zwei getrennten Bereichen, zwischen welchen ein Austausch stattfinden kann, vorgestellt. Ist der Diffusionsprozess in einem der Bereiche anisotrop oder wird er durch eine Oberfläche behindert, so gelten die grundlegenden Gleichungen des Modells weiterhin. Es müssen jedoch Propagatoren eingesetzt werden, welche die jeweiligen Eigenschaften der Bereiche berücksichtigen. Die mathematische Beschreibung der Selbstdiffusion sowie das Einsetzen der jeweiligen Propagatoren in das Zweibereichsmodell für die anisotrope Diffusion und für die an einer kugelförmigen Oberfläche behinderte Diffusion wird in jeweils einem Abschnitt dargestellt. Hierbei entstehen Ausdrücke für die Spin-Echo-Dämpfungskurven, welche nicht analytisch lösbar sind. Deshalb wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels eine numerische Näherung der entsprechenden Gleichung behandelt.

## 4.1 Das Zweibereichsmodell für isotrope Diffusion in beiden Bereichen

### 4.1.1 Schematische Darstellung des Modells

Kärger entwickelte 1969 ein Modell, welches die Spin-Echo-Dämpfungskurven in einem Zweibereichssystem mit unbehinderter isotroper Diffusion in beiden Bereichen beschreibt [10]. Dieses Modell betrachtet den Austausch zwischen den beiden Bereichen als einen Markov-Prozess und beruht auf einem Modell von Beckert und Pfeifer [53], welches die Relaxationsprozesse in einem Zweiphasensystem auf analoge Weise betrachtet.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Zweibereichsmodells.

Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des in dieser Arbeit betrachteten Zweibereichsmodells. Es besteht aus zwei Gebieten (grau; Index a und weiß; Index b), welche durch die jeweiligen Diffusionskoeffizienten ( $D_a$  bzw.  $D_b$ ), Relaxationszeiten ( $T_{1,a}$  und  $T_{2,a}$  bzw.  $T_{1,b}$  und  $T_{2,b}$ ) und mittleren Aufenthaltszeiten ( $\tau_a$  bzw.  $\tau_b$ ) definiert sind. In der Anwendung dieses Modells stellt der Bereich a die Porensysteme der porösen Kristalle dar, während der Bereich b die die Kristalle umgebende Gasphase repräsentiert. Der Bereich b ist deshalb über die gesamte Probe vernetzt, während der Bereich a aus

einzelnen Domänen zusammengesetzt ist. Der Austausch zwischen den beiden Bereichen wird in diesem Modell ausschließlich durch die mittleren Aufenthaltszeiten beschrieben.

### 4.1.2 Mathematische Beschreibung des Modells

Allgemein werden die Spin-Echo-Dämpfungskurven  $M(q, \Delta)$  im Zweibereichsmodell durch die Gleichung

$$M(q, \Delta) = M_0 \int_{t_0}^{\Delta} dt_1 \int_{t_1}^{\Delta} dt_2 \dots \int_{t_{n-1}}^{\Delta} dt_n \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) R(t_1, t_2, \dots, t_n) W(t_1, t_2, \dots, t_n) \quad (4.1)$$

beschrieben [10, 11]. Hierbei stellen  $t_1, t_2, \dots, t_n$  die Zeiten dar, zu welchen die betrachteten Moleküle einen Austausch zwischen den beiden Bereichen vollführen.  $\psi(t_1, t_2, \dots, t_n)$  ist der Beitrag dieser Moleküle zu der Spin-Echo-Dämpfung,  $R(t_1, t_2, \dots, t_n)$  die NMR-Signalreduzierung dieser Moleküle, die sich durch Relaxation ergibt, und  $W(t_1, t_2, \dots, t_n)$  ist der relative Anteil der Moleküle mit diesen Austauschzeiten an der Gesamtzahl der Moleküle. Durch die Integration über  $t_1, t_2, \dots, t_n$  in Gleichung 4.1 werden alle möglichen Kombinationen von  $t_1, t_2, \dots, t_n$  berücksichtigt.  $M_0$  stellt die Signalintensität bei  $q = 0$  und  $\Delta = 0$  dar.

Für Moleküle in einem Zweibereichssystem, welche sich zu dem Zeitpunkt  $t_0$  im Bereich a befinden,  $n$ -mal austauschen und zum Zeitpunkt  $\Delta$  wieder in Bereich a aufhalten, wird im Folgenden die Berechnung der einzelnen Beiträge zu Gleichung 4.1 dargestellt.

Der Beitrag dieser Moleküle zur Spin-Echo-Dämpfungskurve ist durch [10]

$$\begin{aligned} \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = & \int \int \dots \int \bar{P}_a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, t_1 - t_0) \exp\{-iq(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)\} \\ & \bar{P}_b(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, t_2 - t_1) \exp\{-iq(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\} \\ & \bar{P}_a(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2, t_3 - t_2) \exp\{-iq(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)\} \\ & \dots \\ & \bar{P}_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n, \Delta - t_n) \exp\{-iq(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\} \\ & dV_1 dV_2 dV_3 \dots dV_n \end{aligned} \quad (4.2)$$

gegeben, wobei  $\bar{P}_{a,b}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i-1}, t_i - t_{i-1})$  den mittleren Propagator (siehe Abschnitt 3.2.2) der Moleküle im jeweiligen Bereich darstellt. Für isotrope, ungehinderte Diffusion in beiden Bereichen ist der Propagator der betrachteten Moleküle durch Gleichung 3.19 gegeben. Für den  $n$ -fachen Austausch im Zeitintervall von  $t_0$  bis  $\Delta$  ergibt sich somit

$$\psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = \exp \left\{ -q^2 (D_a(t_1 - t_0) + D_b(t_2 - t_1) + \dots + D_a(\Delta - t_n)) \right\}. \quad (4.3)$$

Der Relaxationsterm der Moleküle lautet

$$R(t_1, t_2, \dots, t_n) = \exp \left\{ -\frac{t_1 - t_0}{T_a} - \frac{t_2 - t_1}{T_b} - \dots - \frac{\Delta - t_n}{T_a} \right\}, \quad (4.4)$$

wobei für Messungen mit der Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos mit gepulsten Feldgradienten  $T_a$  und  $T_b$  nach der Gleichung

$$T_{a,b} = \frac{(\Delta - \tau)/\Delta}{T_{1(a,b)}} + \frac{2\tau/\Delta}{T_{2(a,b)}} \quad (4.5)$$

berechnet werden (siehe Schönhoff *et al.* [54]).  $\Delta$  und  $\tau$  stellen hierbei Zeitparameter der Impulsfolge dar (siehe Abschnitt 3.2.3).

Der relative Anteil der Moleküle, welche zu den Zeitpunkten  $t_1, t_2, \dots, t_n$  austauschen, wird durch die Gleichung [10]

$$W(t_1, t_2, \dots, t_n) = \exp \left\{ -\frac{t_1 - t_0}{\tau_a} \right\} \frac{1}{\tau_a} \exp \left\{ -\frac{t_2 - t_1}{\tau_b} \right\} \frac{1}{\tau_b} \dots \exp \left\{ -\frac{\Delta - t_n}{\tau_a} \right\} \quad (4.6)$$

dargestellt. Hierbei sind  $\tau_a$  und  $\tau_b$  die mittleren Aufenthaltszeiten der Moleküle in dem jeweiligen Bereich.

Analoge Betrachtungen können für Moleküle, die zum Zeitpunkt  $t_0$  im Bereich b und bzw. oder zum Zeitpunkt  $\Delta$  im Bereich b sind, durchgeführt werden. Setzt man die Gleichungen 4.3, 4.4 und 4.6 bzw. die eben erwähnten analogen Gleichungen in Gleichung 4.1 ein, so erhält man [11]

$$M(q, \Delta) = M_0 (p'_a \exp \{-a_a \Delta\} + p'_b \exp \{-a_b \Delta\}) \quad (4.7)$$

mit

$$a_a = \frac{1}{2} \left( q^2 (D_a + D_b) + \frac{1}{T_a} + \frac{1}{T_b} + \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b} - \sqrt{\left( q^2 (D_b - D_a) + \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_a} \right)^2 + \frac{4}{\tau_a \tau_b}} \right), \quad (4.8)$$

$$a_b = \frac{1}{2} \left( q^2 (D_a + D_b) + \frac{1}{T_a} + \frac{1}{T_b} + \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b} + \sqrt{\left( q^2 (D_b - D_a) + \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_a} \right)^2 + \frac{4}{\tau_a \tau_b}} \right), \quad (4.9)$$

$$p'_a = 1 - p'_b, \quad (4.10)$$

$$p'_b = \frac{1}{a_b - a_a} \left( p_a \left( q^2 D_a + \frac{1}{T_a} \right) + p_b \left( q^2 D_b + \frac{1}{T_b} \right) - a_a \right). \quad (4.11)$$

$p_a$  und  $p_b$  sind hierbei die Wahrscheinlichkeiten, ein Teilchen zu einem beliebigen Zeitpunkt in Bereich a bzw. in Bereich b anzufinden. Durch die Kontinuitätsbedingung sind diese Wahrscheinlichkeiten durch

$$p_{a,b} = \frac{\tau_{a,b}}{\tau_a + \tau_b} \quad (4.12)$$

gegeben. Gleichungen 4.7 bis 4.11 werden als Kärger-Gleichungen bezeichnet und finden in einer Vielzahl von Veröffentlichungen [55, 54, 56] Anwendung.

### 4.1.3 Gemittelter Diffusionskoeffizient und Zeitregime des Austauschs

Für den Fall, dass der Unterschied zwischen den Relaxationszeiten in den jeweiligen Bereichen vernachlässigbar ist ( $T_a \approx T_b$ ) bzw. die Relaxationszeiten wesentlich größer sind als die Zeiten, welche die betrachteten Moleküle in den jeweiligen Bereichen verbringen ( $T_a \gg p_a \Delta$  und  $T_b \gg p_b \Delta$ ), kann die Dämpfung der Spin-Echos bei kleinen Werten von  $q^2 \Delta$  durch eine monoexponentielle Funktion [50]

$$M(q, \Delta) = M_0 R(\Delta) \exp \{ -q^2 \Delta (p_a D_a + p_b D_b) \} = M_0 \exp \{ -q^2 \Delta D_{\text{ex}} \} \quad (4.13)$$

mit dem über beide Bereiche gemittelten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{ex}}$  beschrieben werden.  $R(\Delta)$  entspricht einem Vorfaktor, welcher die Signalabschwächung durch Relaxation repräsentiert.

Für den Fall, dass während der Beobachtungszeit eine Vielzahl von Austauschen zwischen den beiden Bereichen stattgefunden haben ( $\tau_a \ll \Delta$  und

$\tau_a \ll \Delta$ ), gilt die in Gleichung 4.13 dargestellte Näherung für die gesamte Spin-Echo-Dämpfungskurve. Dies wird als schneller Austausch (engl.: *fast-exchange*) bezeichnet.

Tauscht nur eine vernachlässigbar kleine Anzahl von Molekülen während der Beobachtungszeit aus ( $\tau_a \gg \Delta$  und  $\tau_b \gg \Delta$ ), so kann die Spin-Echo-Dämpfungskurve (Gleichung 4.7) durch die biexponentielle Funktion

$$M(q, \Delta) = M_0 \left( p_a \exp \left\{ -q^2 \Delta D_a - \frac{\Delta}{T_a} \right\} + p_b \exp \left\{ -q^2 \Delta D_b - \frac{\Delta}{T_b} \right\} \right) \quad (4.14)$$

genähert werden. Diese Näherung wird als langsamer Austausch (engl. *slow-exchange*) bezeichnet. Gleichung 4.13 gilt hier nur bei sehr kleinen Werten von  $q^2 \Delta$ .

Für den Fall des mittleren Austauschs (engl. *intermediate-exchange*), d.h., wenn die mittlere Aufenthaltszeit in einem der beiden Bereiche vergleichbar mit der Beobachtungszeit der PFG NMR-Experiments ist, folgt aus den Kärger-Gleichungen, dass der Beitrag der Teilchen zur Spin-Echo-Dämpfungskurve, welche sich in Bereich a bzw. Bereich b aufhalten und keinen Austausch während der Beobachtungszeit vollziehen, durch

$$M_{a,b}(q, \Delta) = M_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta}{T_{a,b}} - \frac{\Delta}{\tau_{a,b}} - q^2 \Delta D_{a,b} \right\} \quad (4.15)$$

gegeben ist. Dieser Beitrag ist allgemein von den Beiträgen der austauschenden Teilchen zur Spin-Echo-Dämpfungskurve überlagert, doch für den Fall, dass der Diffusionskoeffizient in einem der beiden Bereiche wesentlich kleiner ist als im anderen Bereich ( $D_a \ll D_b$ ), stellen die Teilchen, welche sich in diesem Bereich a aufhalten und während der Beobachtungszeit nicht austauschen, die am langsamsten diffundierenden Teilchen dar. Somit kann Gleichung 4.15 als Asymptote der Spin-Echo-Dämpfungskurven bei großen Werten von  $q^2 \Delta$  zur Bestimmung von  $D_a$  und  $\tau_a$  genutzt werden (siehe Abbildung 17 in [50]).

## 4.2 Anisotrope Diffusion in der intrakristallinen Phase

### 4.2.1 Allgemeine Beschreibung von anisotroper Diffusion in einer Schüttung

Der Diffusionstensor der adsorbierten Moleküle in einem anisotropen Porensystem ist im Allgemeinen durch  $D_{xx} = D_{yy} = D_{\perp}$  und  $D_{zz} = D_{\parallel}$  gegeben (zylindrische Symmetrie). Für den mittleren Propagator von Teilchen in einem anisotropen Porensystem folgt somit [50]

$$\bar{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi t)^{\frac{3}{2}} D_{\perp} D_{\parallel}^{\frac{1}{2}}} \exp \left\{ -\frac{\mathbf{x}'^2}{4D_{\perp}t} - \frac{\mathbf{y}'^2}{4D_{\perp}t} - \frac{\mathbf{z}'^2}{4D_{\parallel}t} \right\}, \quad (4.16)$$

wobei  $\mathbf{x}'$ ,  $\mathbf{y}'$  und  $\mathbf{z}'$  mit den Richtungen der Hauptachsen des Diffusionstensors übereinstimmen. Liegen viele gleiche anisotrope Porensysteme in einer Schüttung vor (zufällige Orientierung der einzelnen Porensysteme), so wird die Spin-Echo-Dämpfungskurve durch die Gleichung [57]

$$\Psi(q, \Delta) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp \{-q^2 \Delta D_{\perp}\} \frac{\operatorname{erf} \left\{ \frac{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\parallel} - D_{\perp})}}{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\parallel} - D_{\perp})}} \right\}}{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\parallel} - D_{\perp})}} & \text{für } D_{\parallel} > D_{\perp} \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp \{-q^2 \Delta D_{\perp}\} \frac{\operatorname{erfi} \left\{ \frac{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\perp} - D_{\parallel})}}{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\perp} - D_{\parallel})}} \right\}}{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\perp} - D_{\parallel})}} & \text{für } D_{\parallel} < D_{\perp} \end{cases} \quad (4.17)$$

beschrieben, wenn die Teilchen während der Beobachtungszeit nicht zwischen den Porensystemen austauschen. Die Funktionen  $\operatorname{erf}\{x\}$  und  $\operatorname{erfi}\{x\}$  in Gleichung 4.17 stellen die Fehlerfunktion bzw. die imaginäre Fehlerfunktion dar.

Gleichung 4.17 kann für kleine Werte von  $q^2 \Delta$  mit

$$\Psi(q, \Delta) \approx \exp \{-q^2 \Delta \bar{D}\} \quad (4.18)$$

genähert werden, wobei  $\bar{D}$  den über alle Richtungen gemittelten Diffusionskoeffizienten darstellt:

$$\bar{D} = \frac{\operatorname{Tr}(D)}{3}. \quad (4.19)$$

### 4.2.2 Anisotrope Diffusion in einem Zweibereichssystem

Für den Fall des Austauschs zwischen in anisotropen, zufällig orientierten Kristallen adsorbierten Molekülen (Bereich a) und Molekülen in der diese Kristalle umgebenden isotropen Gasphase (Bereich b) (siehe Abbildung 4.1) ergibt sich für Gleichung 4.2

$$\begin{aligned} \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = & \int \int \dots \int \bar{P}_{a,1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, t_1 - t_0) \exp\{-iq(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)\} \\ & \bar{P}_b(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, t_2 - t_1) \exp\{-iq(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\} \\ & \bar{P}_{a,2}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2, t_3 - t_2) \exp\{-iq(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)\} \quad (4.20) \\ & \dots \\ & \bar{P}_{a,j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n, \Delta - t_n) \exp\{-iq(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\} \\ & dV_1 dV_2 \dots dV_n, \end{aligned}$$

wobei die Kristalle und die dazugehörigen mittleren Propagatoren in der Reihenfolge, in welcher ein beobachtetes Molekül diese besucht, nummeriert wurden. Die Raumintegrale in Gleichung 4.20 können wie in [10] einzeln berechnet werden. Für die Beiträge zur Spin-Echo-Dämpfungskurve im Zweibereichssystem folgt somit

$$\begin{aligned} \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = & \exp\{-q^2(t_1 - t_0) [D_{\perp} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{x}',1}\} + D_{\perp} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{y}',1}\} + D_{\parallel} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{z}',1}\}]\} \\ & \exp\{-q^2(t_2 - t_1) D_b\} \\ & \exp\{-q^2(t_3 - t_2) [D_{\perp} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{x}',2}\} + D_{\perp} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{y}',2}\} + D_{\parallel} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{z}',2}\}]\} \\ & \dots \\ & \exp\{-q^2(\Delta - t_n) [D_{\perp} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{x}',n}\} + D_{\perp} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{y}',n}\} + D_{\parallel} \cos^2\{\alpha_{\mathbf{z}',n}\}]\} \cdot \end{aligned} \quad (4.21)$$

Hierbei sind  $\alpha_{\mathbf{x}',i}$ ,  $\alpha_{\mathbf{y}',i}$  und  $\alpha_{\mathbf{z}',i}$  die Winkel zwischen den drei Hauptachsen des Diffusionstensors im  $i$ -ten Kristall und dem Vektor der gepulsten Feldgradienten. Durch Integration über alle möglichen Orientierungen (Pulvermittel)



für jeden Kristall ergibt sich für  $D_{\parallel} > D_{\perp}$

$$\begin{aligned} \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = & \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp \left\{ -q^2 (t_1 - t_0) D_{\perp} \right\} \frac{\operatorname{erf} \left\{ \sqrt{q^2 (t_1 - t_0) (D_{\parallel} - D_{\perp})} \right\}}{\sqrt{q^2 (t_1 - t_0) (D_{\parallel} - D_{\perp})}} \\ & \exp \left\{ -q^2 (t_2 - t_1) D_{\parallel} \right\} \\ & \dots \\ & \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp \left\{ -q^2 (\Delta - t_n) D_{\perp} \right\} \frac{\operatorname{erf} \left\{ \sqrt{q^2 (\Delta - t_n) (D_{\parallel} - D_{\perp})} \right\}}{\sqrt{q^2 (\Delta - t_n) (D_{\parallel} - D_{\perp})}} \end{aligned} \quad (4.22)$$

und für  $D_{\parallel} < D_{\perp}$

$$\begin{aligned} \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = & \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp \left\{ -q^2 (t_1 - t_0) D_{\perp} \right\} \frac{\operatorname{erfi} \left\{ \sqrt{q^2 (t_1 - t_0) (D_{\perp} - D_{\parallel})} \right\}}{\sqrt{q^2 (t_1 - t_0) (D_{\perp} - D_{\parallel})}} \\ & \exp \left\{ -q^2 (t_2 - t_1) D_{\parallel} \right\} \\ & \dots \\ & \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp \left\{ -q^2 (\Delta - t_n) D_{\perp} \right\} \frac{\operatorname{erfi} \left\{ \sqrt{q^2 (\Delta - t_n) (D_{\perp} - D_{\parallel})} \right\}}{\sqrt{q^2 (\Delta - t_n) (D_{\perp} - D_{\parallel})}}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 4.22 bzw. Gleichung 4.23 in Gleichung 4.1 ergibt sich eine Beschreibung der Spin-Echo-Dämpfungskurven für den Austausch zwischen einem anisotropen Bereich und einem isotropen Bereich. Wie in Abschnitt 4.4 dargestellt wird, müssen hierbei jedoch die Integrale über  $t_1, t_2, \dots, t_n$  numerisch genähert werden. Dieses auf den Fall von anisotroper Diffusion erweiterte Zweibereichsmodell wird in Abschnitt 6.2 genutzt, um die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wassermolekülen in einer Schüttung von Al-FUM-Kristallen zu beschreiben.

### 4.2.3 Über mehrere Austausche gemittelter Diffusionskoeffizient für anisotrope Diffusion

Für den Fall, dass die beobachteten Teilchen während der Beobachtungszeit mehrfach austauschen ( $\tau_a \ll \Delta$  und  $\tau_b \ll \Delta$ ) und dass die Unterschiede in

den Relaxationszeiten zwischen beiden Bereichen vernachlässigbar sind, können die Spin-Echo-Dämpfungskurven durch die Näherung des schnellen Austauschs (engl.: *fast exchange*, siehe Abschnitt 4.1.3) genähert werden. Durch die Mittelung über den intrakristallinen Bereich gilt hierbei für den über beide Bereiche gemittelten Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{ex}} = p_a \frac{\text{Tr}(\mathbf{D}_a)}{3} + p_b D_b = p_a \left( \frac{D_{\parallel}}{3} + \frac{2D_{\perp}}{3} \right) + p_b D_b. \quad (4.24)$$

## 4.3 Behinderte intrakristalline Diffusion

### 4.3.1 Allgemeine Beschreibung von behinderter Diffusion

Beeinflusst eine Oberfläche den Diffusionsprozess der beobachteten Teilchen, so spricht man von behinderter Diffusion (engl. *restricted diffusion*). In einem mikroporösen Wirtsystem kann eine solche Oberflächenbarriere durch die Energiebarriere, welche ein Teilchen für den Austausch vom intrakristallinen zum interkristallinen Bereich überwinden muss, bedingt sein [58]. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschreiben den Einfluss von Oberflächenbarrieren auf Spin-Echo-Dämpfungskurven in einem Einbereichssystem für verschiedene Geometrien der Barriere [59, 60, 61]. Im Rahmen dieser Arbeit soll die durch eine kugelförmige Oberfläche behinderte Diffusion behandelt werden, da die Kristallform vieler poröser Wirtsysteme durch diese Geometrie angenähert werden kann.

Der Propagator eines Moleküls, welches in seiner Bewegung vollständig auf die isotrope Diffusion innerhalb einer Kugel des Radius  $R$  beschränkt ist, kann in einer Veröffentlichung von Neuman [62] gefunden werden. Wird dieser Propagator in Gleichung 3.17 eingesetzt, so erhält man nach Balinov [59] für die Spin-Echo-Dämpfungskurven  $\Psi_R(q, \Delta)$  die Gleichung

$$\begin{aligned} \Psi_R(q, \Delta) = & \frac{9(qR \cos\{qR\} - \sin\{qR\})^2}{(qR)^6} + \\ & 6q^2 R^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left( n \frac{j_n(qR)}{qR} - j_{n+1}(qR) \right)^2 \\ & \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(2n+1) \alpha_{nm}^2}{\alpha_{nm}^2 - n^2 - n} \exp \left\{ -\frac{\alpha_{nm}^2 D_0 \Delta}{R^2} \right\} \frac{1}{(\alpha_{nm}^2 - q^2 R^2)^2}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei  $j_n(x)$  die sphärischen Besselfunktionen erster Gattung und  $n$ -ter Ordnung sind.  $\alpha_{nm}$  stellt die  $m$ -te Nullstelle der Funktion

$$f(\alpha) = n \frac{j_n(\alpha)}{\alpha} - j_{n+1}(\alpha) \quad (4.26)$$

dar. Werte für  $\alpha_{nm}$  sind in Tabelle A.1 im Anhang zu finden. Zur Näherung von Gleichung 4.25 können Glieder vernachlässigt werden, für welche  $\alpha_{nm}^2 \gg \frac{R^2}{D_0 \Delta}$  und  $\alpha_{nm} \gg qR$  gilt.

Für kleine Werte von  $q$  kann Gleichung 4.25 durch eine monoexponentielle Funktion

$$\Psi(q, \Delta) \approx \exp \{-q^2 \Delta D_{\text{eff}}\} \quad (4.27)$$

genähert werden, wobei  $D_{\text{eff}}$  den effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{eff}}(\Delta) = -\frac{1}{\Delta} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \{\Psi(q, \Delta)\}}{\partial (q^2)} \quad (4.28)$$

darstellt [56]. Dieser kann durch zwei verschiedene Modelle, welche jeweils unterschiedliche Bereiche der effektiven Beobachtungszeit  $\frac{D_0 \Delta}{R^2}$  beschreiben, genähert werden. Für Werte von  $\frac{D_0 \Delta}{R^2} \gg 1,0$  wird der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  unabhängig von dem intrakristallinen Diffusionskoeffizienten  $D_0$  und kann durch [63]

$$D_{\text{eff}}(\Delta) = \frac{R^2}{5\Delta} \quad (4.29)$$

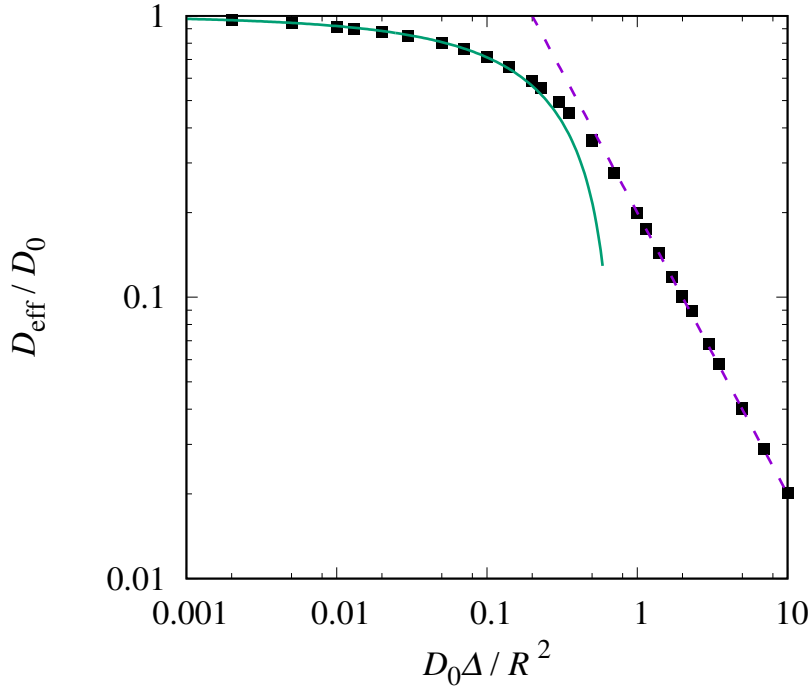
berechnet werden. Für den Fall kleiner Beobachtungszeiten, d.h.  $\frac{D_0 \Delta}{R^2} \ll 0,1$  wird die Diffusion der Moleküle nur durch den Teil der Oberfläche, welcher sich in unmittelbarer Umgebung der Startposition der jeweiligen Moleküle befindet, beeinflusst. Dieser Fall wird in einer Reihe von Veröffentlichungen von Mitra, Sen und Mitarbeitern [60, 64, 61, 65] betrachtet. Demnach kann für eine glatte undurchlässige Kugeloberfläche der effektive Diffusionskoeffizient in Näherung zweiter Ordnung mit [64]

$$D_{\text{eff}}(\Delta) = D_0 \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_0 \Delta}{R^2}} - \frac{1}{2} \frac{D_0 \Delta}{R^2} \right) \quad (4.30)$$

beschrieben werden.

Abbildung 4.2 stellt den effektiven Diffusionskoeffizienten (Gleichung 4.28), welcher sich für kleine Werte von  $q$  aus der exakten Lösung der Diffusionsgleichung im Inneren einer Kugel (Gleichung 4.25) ergibt, als Funktion von

$D_0\Delta/R^2$  dar (schwarze Quadrate) und vergleicht diesen mit der Näherung für große Beobachtungszeiten (Gleichung 4.29, gestrichelte lila Linie) und mit der Näherung für kleine Beobachtungszeiten (Gleichung 4.30, durchgezogene grüne Linie). Es ist zu erkennen, dass, abgesehen von einem Bereich  $0,1 < D_0\Delta/R^2 < 1,0$ , Gleichung 4.25 durch die wesentlich einfacheren Näherungen (Gleichung 4.30 und Gleichung 4.29) genähert werden kann. Dieses Konzept des effektiven Diffusionskoeffizienten wird in vielen Veröffentlichungen für eine mathematisch relativ einfache Beschreibung der behinderten Diffusion genutzt. Aus den PFG NMR-Messungen lassen sich hierbei sowohl Diffusionskoeffizienten als auch Parameter der behindernden Geometrien ableiten.



**Abbildung 4.2:** Aus Gleichung 4.25 ermittelter effektiver Diffusionskoeffizient (schwarze Quadrate) als Funktion von  $D_0\Delta/R^2$ . Die gestrichelte lila Linie stellt die durch Gleichung 4.29 gegebene Näherung bei großen Beobachtungszeiten dar, während die durchgezogene grüne Linie die bei kleinen Beobachtungszeiten gültige Mitra-Sen-Näherung (Gleichung 4.30) repräsentiert.

### 4.3.2 Behinderte Diffusion in einem Zweibereichssystem

Um ein Zweibereichssystem, in welchem die Diffusion in einem der Bereiche (Index a) durch Barrieren mit kugelförmiger Symmetrie behindert wird, mit dem Zweibereichsmodell beschreiben zu können, muss davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche die Diffusion aller Teilchen gleichmäßig beeinflusst. Tatsächlich ist jedoch anzunehmen, dass ein Teilchen, welches vor kurzer Zeit in den Bereich der behinderten Diffusion ausgetauscht ist, sich in der Nähe einer Oberfläche aufhält und dadurch in seiner Bewegung stärker durch diese Oberfläche beeinflusst wird als andere Teilchen. Trotzdem soll hier der Versuch unternommen werden, die Diffusion in einem solchen System mit dem Zweibereichsmodell zu beschreiben.

Durch das Einsetzen des mittleren Propagators aus [62] in Gleichung 4.2 ergibt sich für den Beitrag der Moleküle, welche zu den Zeiten  $t_1, t_2, \dots, t_n$  einen Austausch zwischen den beiden Bereichen vollführen, zur Spin-Echo-Dämpfung

$$\begin{aligned} \psi(t_1, t_2, \dots, t_n) = & \Psi_{R,a}(q, t_1 - t_0) \\ & \exp\{-q^2 D_b(t_2 - t_1)\} \\ & \dots \\ & \Psi_{R,a}(q, t_1 - t_0), \end{aligned} \tag{4.31}$$

wobei  $\Psi_{R,a}$  die in Gleichung 4.25 gegebene Fouriertransformierte des Propagators im Inneren einer Kugel darstellt. An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  während des Zeitintervalls  $t_{i+1} - t_i$  nicht mehr von der Beobachtungszeit, sondern von der Zeit, welche ein Molekül im Bereich a verbringt, abhängig ist. Unter den jeweiligen Bedingungen kann  $\Psi_{R,a}(q, t_{i+1} - t_i)$  durch die in Abschnitt 4.3.1 dargestellten Näherungen des effektiven Diffusionskoeffizienten mit Gleichung 4.27 beschrieben werden. Für die in Abschnitt 6.5.2 dargestellte Auswertung der Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in MIL-100(Al) wurde jedoch die in Gleichung 4.25 gegebene vollständige Beschreibung der Fouriertransformierten des Propagators verwendet, um bei der Anpassung eine für alle Werte der effektiven Beobachtungszeit  $D_0\Delta/R^2$  stetige Funktion zu nutzen.

### 4.3.3 Sonderfälle der behinderten Diffusion im Zweibereichsmodell

Für den Fall, dass die beobachteten Teilchen während der Beobachtungszeit  $\Delta$  mehrfach austauschen ( $\tau_a \ll \Delta$  und  $\tau_b \ll \Delta$ ), die Unterschiede in den Relaxationszeiten zwischen beiden Bereichen vernachlässigbar sind und im Bereich a die Diffusion durch eine kugelförmige Oberfläche beeinflusst wird, ist der über beide Bereiche gemittelte Diffusionskoeffizient durch

$$D_{\text{ex}} = p_a D_{a,\text{eff}}(\tau_a) + p_b D_b \quad (4.32)$$

gegeben. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{a,\text{eff}}(\tau_a)$  ergibt sich hierbei analog zum effektiven Diffusionskoeffizienten innerhalb einer kugelförmigen Oberfläche (siehe Abbildung 4.2). Für den Fall, dass  $D_a \tau_a \gg R^2$  gilt, kann der effektive Diffusionskoeffizient im Bereich a  $D_{a,\text{eff}}$  vernachlässigbar klein werden. Dieser Fall wird als *long-range*-Diffusion bezeichnet [58], welche mit dem sogenannten *long-range*-Selbstdiffusionskoeffizienten charakterisiert wird

$$D_{\text{ex}} \approx D_{\text{lr}} = p_b D_b. \quad (4.33)$$

Für den Fall, dass die Diffusion in dem Bereich der langsameren Diffusion (Bereich a,  $D_b \gg D_a$ ) durch eine Oberfläche behindert wird, können analog zu Gleichung 4.15 die Beiträge der Teilchen, welche während der Beobachtungszeit keinen Austausch vollziehen, zur Spin-Echo-Dämpfungskurve mit

$$M(q, \Delta) = M_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta}{\tau_a} \right\} \exp \left\{ -q^2 \Delta D_{a,\text{eff}}(\Delta) \right\} \quad (4.34)$$

ausgewertet werden.

## 4.4 Numerische Näherung der Spin-Echo-Dämpfungskurven in Zweibereichssystemen

### 4.4.1 Allgemeine Näherung durch Riemann-Summe

Für den Fall von anisotroper oder behinderter Diffusion in einem oder beiden der Bereiche des Zweibereichssystems sind die Integrale in Gleichung 4.1 nur numerisch lösbar. Für die numerische Näherung wird das Zeitintervall  $\Delta$

in  $N$  Subintervalle der Länge  $\Delta/N$  unterteilt. Zu jedem Zeitpunkt  $i\Delta/N, i \in 1, 2, \dots, N$  kann ein Austausch zwischen den beiden Bereichen des Zweibereichssystems stattfinden. Dadurch ergibt sich für Moleküle, welche sich zu dem Zeitpunkt  $t_0$  im Bereich a befinden und sich nach  $n$  Austauschen zum Zeitpunkt  $\Delta$  ebenfalls in Bereich a aufhalten, die Riemann-Summe

$$\begin{aligned}
 M_{aa}(q, \Delta) \approx & M_0 \sum_{n=0}^N \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2=i_1+1}^N \dots \sum_{i_n=i_{n-1}+1}^N \\
 & \Psi_a \left( q, (i_1 - 0) \frac{\Delta}{N} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_a} \right] (i_1 - 0) \frac{\Delta}{N} \right\} \frac{1}{\tau_a} \frac{\Delta}{N} \\
 & \Psi_b \left( q, (i_2 - i_1) \frac{\Delta}{N} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_b} + \frac{1}{\tau_b} \right] (i_2 - i_1) \frac{\Delta}{N} \right\} \frac{1}{\tau_b} \frac{\Delta}{N} \quad (4.35) \\
 & \dots \\
 & \Psi_a \left( q, (N - i_n) \frac{\Delta}{N} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_a} \right] (N - i_n) \frac{\Delta}{N} \right\}
 \end{aligned}$$

wobei  $\Psi_a(q, t_i - t_{i-1})$  und  $\Psi_b(q, t_i - t_{i-1})$  die Fouriertransformierten des mittleren Propagators in den jeweiligen Bereichen sind. Analoge Betrachtungen gelten für Moleküle, die zum Zeitpunkt  $t_0$  und zum Zeitpunkt  $\Delta$  im Bereich b sind (Riemann-Summe  $M_{bb}$ ), sowie für Moleküle, die zum Zeitpunkt  $t_0$  im Bereich a und zum Zeitpunkt  $\Delta$  in Bereich b sind (Riemann-Summe  $M_{ab}$ ), oder umgekehrt (Riemann-Summe  $M_{ba}$ ). Die Spin-Echo-Dämpfungskurve wird durch die Summe aller dieser Riemann-Summen beschrieben.

#### 4.4.2 Näherung unter Berücksichtigung der kurzen mittleren interkristallinen Aufenthaltszeiten

Für den Fall, dass die mittleren Aufenthaltszeiten  $\tau_a$  und  $\tau_b$  beide größer oder vergleichbar mit der Beobachtungszeit  $\Delta$  sind, ist die in Gleichung 4.35 gegebene Näherung der Spin-Echo-Dämpfungskurven im Zweibereichssystem ausreichend. Für den Austausch zwischen Kristallen (Bereich a) und der die Kristalle umgebenden Gasphase (Bereich b) ergeben sich jedoch für die mittlere Aufenthaltszeit in der Gasphase  $\tau_b$  Werte im Bereich von Mikrosekunden, während sowohl die mittlere Aufenthaltszeit im intrakristallinen Bereich  $\tau_a$  als auch die Beobachtungszeiten des PFG NMR-Experiments meist im Bereich von meh-

renen Millisekunden liegen. Die Näherung in Gleichung 4.35 berücksichtigt als kürzeste Aufenthaltsdauer in jeder der beiden Bereiche nur Zeitintervalle der Länge  $\Delta/N$ . Es muss somit eine sehr hohe Intervallzahl  $N$  gewählt werden, damit die Näherung konvergiert. Hierbei würden sich extrem lange Rechenzeiten ergeben.

Um dies zu vermeiden, muss die Zeitintervalleinteilung für den interkristallinen Bereich  $b$  unabhängig von der Beobachtungszeit gewählt werden. Zu diesem Zweck wird ein oberes Zeitlimit  $t_{b,\max}$  für die Zeit, welche die Moleküle nach einem Austausch in dem interkristallinen Bereich verbringen können, eingeführt. Es ist sinnvoll, hierbei ein Vielfaches der mittleren interkristallinen Aufenthaltszeit  $\tau_b$  zu nutzen. Diese maximale Aufenthaltszeit wird in  $N_b$  Subintervalle unterteilt. Ein Molekül kann zu jedem Zeitpunkt  $i't_{b,\max}/N_b$ ,  $i' \in [1, 2, \dots, N_b]$  aus dem interkristallinen Bereich in den intrakristallinen Bereich austauschen. Die absolute Zeit, welche die betrachteten Moleküle im interkristallinen Bereich verbringen, ist folglich

$$t_{\text{inter}} = (i'_1 + i'_2 + \dots + i'_J) \frac{t_{b,\max}}{N_b}, \quad (4.36)$$

wobei  $J$  die Anzahl der Austauschzyklen, also der Bereichswechsel vom Bereich  $a$  in den Bereich  $b$  und wieder zurück, der betrachteten Moleküle während der Beobachtungszeit  $\Delta$  ist. Für die verbleibende Zeit

$$t_{\text{intra}} = \Delta - t_{\text{inter}} \quad (4.37)$$

befinden sich die betrachteten Moleküle somit in der intrakristallinen Phase. Dieses Zeitintervall  $t_{\text{intra}}$  wird nun in  $N_a$  Subintervalle der Länge  $(\Delta - t_{\text{inter}})/N_a$  unterteilt.

Aus dem großen Unterschied der mittleren Aufenthaltszeiten ( $\tau_a \gg \tau_b$ ) ergeben sich Vereinfachungen, die für eine Optimierung des numerischen Lösungsalgorithmus genutzt werden können. Da sich beide Bereiche in einem dynamischen Gleichgewicht befinden, gilt für die Wahrscheinlichkeiten  $p_a$  und  $p_b$ , dass sich ein Molekül zu einem beliebigen Zeitpunkt in dem jeweiligen Bereich aufhält

$$p_a = \frac{\tau_a}{\tau_a + \tau_b} \approx 1 \quad (4.38)$$

und

$$p_b = \frac{\tau_b}{\tau_a + \tau_b} \approx 0. \quad (4.39)$$



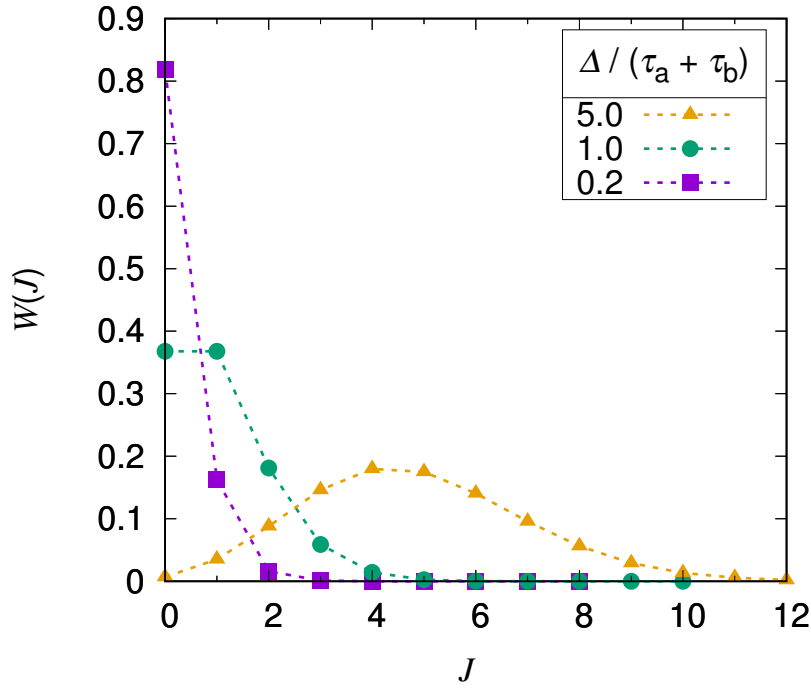
Somit können Moleküle vernachlässigt werden, welche sich zu den Zeitpunkten  $t_0$  und  $\Delta$  nicht im Bereich a aufhalten. Findet in dem interkristallinen Bereich b isotrope und ungehinderte Diffusion statt, ergibt sich als Näherung für Gleichung 4.1 daraus die Riemann-Summe

$$\begin{aligned}
 M(q, \Delta) \approx & M_0 \sum_{J=1}^{N_a} \sum_{i_1=1}^{N_a} \sum_{i_2=i_1+1}^{N_a} \dots \sum_{i_J=i_{J-1}+1}^{N_a} \sum_{i'_1=1}^{N_b} \sum_{i'_2=1}^{N_b} \dots \sum_{i'_J=1}^{N_b} \\
 & \Psi_a \left( q, (i_1 - 0) \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_a} \right] (i_1 - 0) \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \right\} \\
 & \Psi_a \left( q, (i_2 - i_1) \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_b} + \frac{1}{\tau_b} \right] (i_2 - i_1) \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \right\} \\
 & \dots \\
 & \Psi_a \left( q, (N_a - i_J) \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_a} \right] (N_a - i_J) \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \right\} \\
 & \exp \left\{ - \left[ q^2 D_b + \frac{1}{T_b} + \frac{1}{\tau_b} \right] \frac{t_{b,\max}}{N_b} (i'_1 + i'_2 + \dots + i'_J) \right\} \\
 & \left( \frac{t_{\text{intra}}}{N_a} \frac{1}{\tau_a} \frac{t_{b,\max}}{N_b} \frac{1}{\tau_b} \right)^J .
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

$\Psi_a(q, t)$  sind dabei die Fouriertransformierten des mittleren Propagators des intrakristallinen Diffusionsprozesses.

Abbildung 4.3 stellt die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W$  der Anzahl der Austauschzyklen  $J$  während der Beobachtungszeit  $\Delta$  dar. Diese ist durch eine Poisson-Verteilung mit dem Erwartungswert  $\lambda = (\tau_a + \tau_b) / \Delta$  gegeben. Um die numerische Näherung weiter zu vereinfachen und die Berechnungszeit der selbigen zu reduzieren, können, in Abhängigkeit von  $\Delta$ ,  $\tau_a$  und  $\tau_b$ , große Werte von  $J$  vernachlässigt werden. Dazu wird der Wert  $J_{\max}$  für die maximale, in der numerischen Näherung berücksichtigte Anzahl der Austauschzyklen eingeführt.

Ist auch die maximale Gesamtzeit  $t_{\text{inter},\max} = J_{\max} t_{b,\max}$ , welche ein Molekül im Bereich b verbringen kann, vernachlässigbar klein gegenüber der Beobachtungszeit  $\Delta$ , so gilt  $t_{\text{intra}} \approx \Delta$ . Dies führt zu einer wesentlichen Vereinfachung in Gleichung 4.40, da eine analytische Lösung für die Summen über alle  $i'_j$



**Abbildung 4.3:** Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl der Austauschzyklen  $J$ , welche ein Molekül während der Beobachtungszeit  $\Delta$  vollführt für verschiedene Werte von  $\Delta/(\tau_a + \tau_b)$ . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

gefunden werden kann. Somit kann Gleichung 4.40 zu

$$\begin{aligned}
 M(q, \Delta) \approx & M_0 \sum_{J=1}^{J_{\max}} \sum_{i_1=1}^{N_a} \sum_{i_2=i_1+1}^{N_a} \dots \sum_{i_J=i_{J-1}+1}^{N_a} \\
 & \Psi_a \left( q, (i_1 - 0) \frac{\Delta}{N_a} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_a} \right] (i_1 - 0) \frac{\Delta}{N_a} \right\} \\
 & \Psi_a \left( q, (i_2 - i_1) \frac{\Delta}{N_a} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_b} + \frac{1}{\tau_b} \right] (i_2 - i_1) \frac{\Delta}{N_a} \right\} \\
 & \dots \\
 & \Psi_a \left( q, (N_a - i_J) \frac{\Delta}{N_a} \right) \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{T_a} + \frac{1}{\tau_a} \right] (N_a - i_J) \frac{\Delta}{N_a} \right\} \\
 & \left( \frac{T_b}{D_b q^2 T_b \tau_b + T_b + \tau_b} \frac{\Delta}{N_a} \frac{1}{\tau_a} \right)^J
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

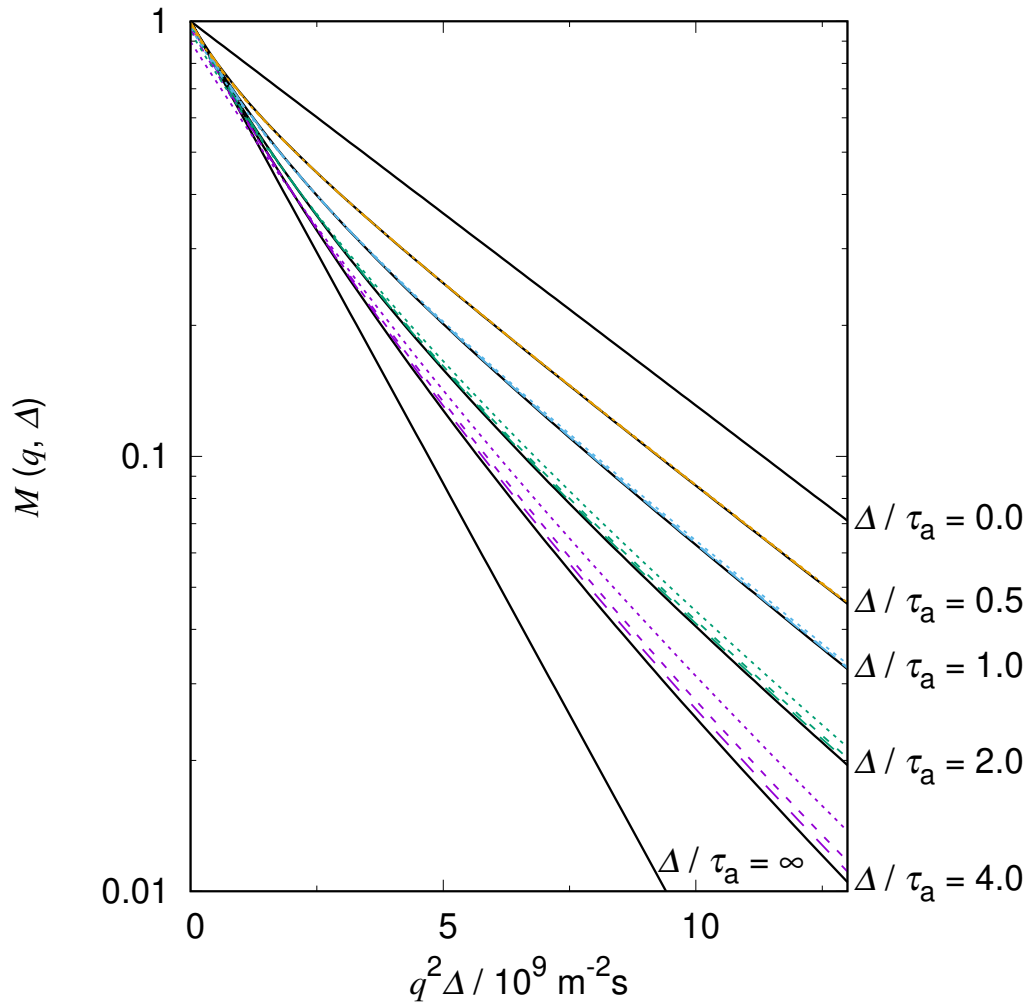
umgeschrieben werden.

### 4.4.3 Abschätzung des Näherungsfehlers

Um zu zeigen, dass das oben beschriebene numerische Verfahren eine gute Näherung der Spin-Echo-Dämpfungskurven darstellt, zeigt Abbildung 4.4 die numerisch genäherten Spin-Echo-Dämpfungskurven für den Fall von isotroper ungehinderter Diffusion in beiden Bereichen. Diese Dämpfungskurven werden mit den analytisch berechneten Spin-Echo-Dämpfungskurven, welche durch Gleichung 4.7 gegeben sind, verglichen. Dabei wurden, wie in der Bildunterschrift erläutert, verschiedene Werte für die Anzahl der Subintervalle  $N_a$  gewählt. Für die hier gezeigten Dämpfungskurven wurde das Verhältnis von  $\Delta/\tau_a$  variiert und angenommen, dass  $\tau_b$  immer ein Hunderttausendstel von  $\tau_a$  ist. Mit  $D_a = 2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_b = 2,86 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  wurden für diese Dämpfungskurven Diffusionskoeffizienten genutzt, welche im Bereich der zu erwartenden Diffusionskoeffizienten von Wasser in metallorganischen Gerüstverbindungen bzw. in der die porösen Kristalle umgebenden Gasphase liegen. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurden Relaxationseffekte in Abbildung 4.4 vernachlässigt.

Abbildung 4.4 zeigt, dass sich die numerische Lösung für  $\Delta/\tau_a = 4,0$  mit steigender Anzahl der Subintervalle  $N_a$  an die analytische Lösung annähert. Hierbei ist die Abweichung zwischen der Näherung und der analytischen Lösung für  $N_a = 100$  im betrachteten Bereich von  $q^2\Delta$  kleiner als 6 % des Funktionswerts. Das gleiche Verhalten ist für die kleineren Werte von  $\Delta/\tau_a$  zu beobachten, wobei sich hier schon bei niedrigeren Werten von  $N_a$  eine bessere Übereinstimmung zwischen der Näherung und der analytischen Lösung ergibt. Die Güte der Näherung ist also stark von der Anzahl der Subintervalle  $N_a$  und von dem Verhältnis  $\Delta/\tau_a$  abhängig. Dies muss berücksichtigt werden, wenn die numerische Näherung zur Auswertung von Spin-Echo-Dämpfungskurven genutzt wird. Ist im Durchschnitt mit mehr als 4 Austauschen während der Beobachtungszeit zu rechnen ( $\Delta/\tau_a > 4,0$ ), so muss  $N$  und eventuell auch  $J$  weiter erhöht werden. Dies würde jedoch zu einer Erhöhung der Rechenzeit führen. Bei der Auswertung der Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) (Abschnitt 6.5.2) werden deshalb bei hohen Temperaturen und Beladungen, bei welchen relativ kurze mittlere intrakristalline Aufenthaltszeiten auftreten, Messungen bei längeren Beobachtungszeiten von der Auswertung ausgeschlossen, um sicherzustellen, dass  $\Delta/\tau_a < 4,0$  gilt. Bei der Auswertung aller anderen

Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) und bei der Auswertung der Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im Al-FUM ergeben sich mittlere Aufenthaltszeiten, für die bei allen Beobachtungszeiten  $\Delta/\tau_a < 4,0$  gilt. Somit ist das erweiterte Zweibereichsmodell hier auf den gesamten Datensatz der Spin-Echo-Dämpfungskurven anwendbar.



**Abbildung 4.4:** Vergleich von Spin-Echo-Dämpfungskurven für Diffusion in einem Zweibereichssystem mit zwei isotropen und unbeschränkten Bereichen (Gleichung 4.7, durchgezogene Linien) mit den numerischen Näherungen (Gleichung 4.40, gestrichelte Linien) dieser Spin-Echo-Dämpfungskurven bei verschiedenen Werten für das Verhältnis zwischen der Beobachtungszeit und der mittleren intrakristallinen Aufenthaltszeit  $\Delta/\tau_a$  (siehe Beschriftung) und bei verschiedenen Werten für die Anzahl der Subintervalle der numerischen Integration  $N_a$  (fein gestrichelte Linien  $N_a = 20$ , gestrichelte Linien  $N_a = 50$ , grob gestrichelte Linien  $N_a = 100$ ). Für  $\Delta/\tau_a = 1,0$  und  $\Delta/\tau_a = 0,5$  fallen die Linien im Rahmen der Auflösung der Abbildung für verschiedene Werte von  $N_a$  teilweise bzw. komplett übereinander. Weiterhin sind die Spin-Echo-Dämpfungskurven der Grenzfälle des schnellen Austauschs ( $\Delta/\tau_a = \infty$ ) und des langsamen Austauschs ( $\Delta/\tau_a = 0$ ) dargestellt.



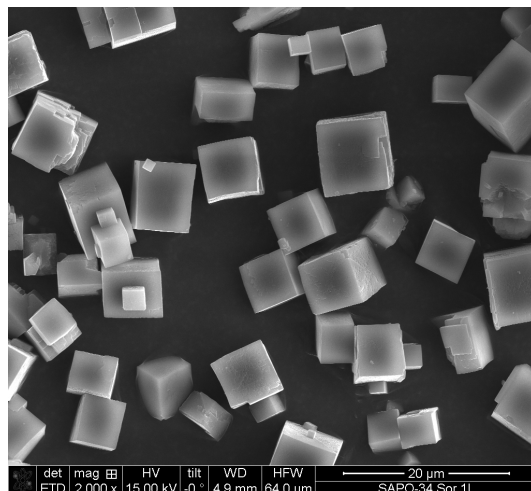
## Kapitel 5

# Probenpräparation und Durchführung der PFG NMR-Experimente

In diesem Kapitel wird zuerst ein kurzer Einblick in die Synthese der porösen Wirtssysteme gegeben sowie eine kurze Charakterisierung der Morphologie der unterschiedlichen Materialien mit Rasterelektronenmikroskopie vorgenommen. Anschließend wird der Ablauf der Herstellung einer für PFG NMR geeigneten Probe sowie die Beladung derselben mit der gewünschten Menge an Wasser erläutert und die Ergebnisse von Relaxationsmessungen an diesen Proben vorgestellt. Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit der experimentellen Umsetzung der PFG NMR-Untersuchungen.

## 5.1 Synthese und Charakterisierung

### 5.1.1 Silicoaluminophosphat SAPO-34



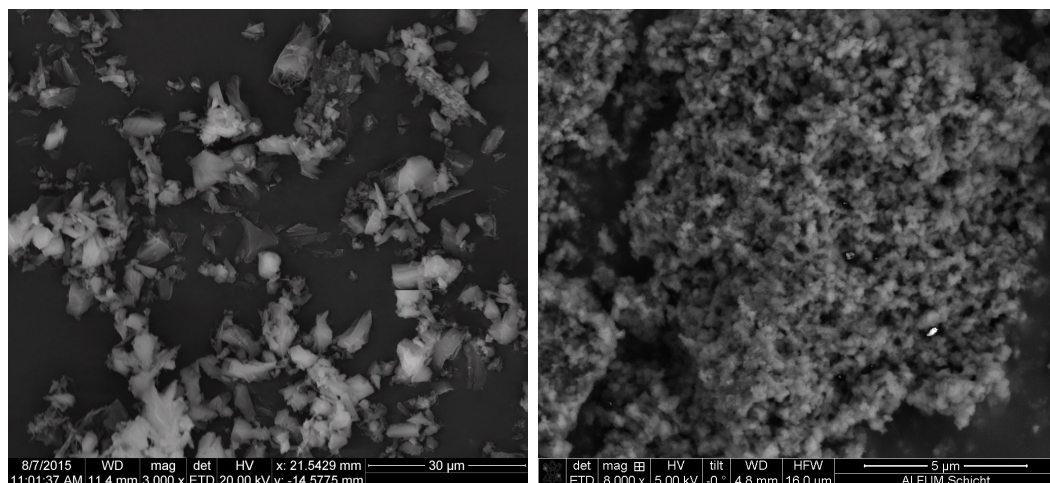
**Abbildung 5.1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von SAPO-34.

Die in dieser Arbeit verwendeten SAPO-34-Kristalle wurden von Sortech AG zur Verfügung gestellt. Bei der Synthese der Kristalle wurde auf eine hohe Reinheit der Ausgangsmaterialien geachtet, da Probemessungen von Wasser in kommerziell erhältlichen SAPO-34-Kristallen gezeigt haben, dass Eisenverunreinigungen zu einer erheblichen Reduzierung der  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten führen. Abbildung 5.1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten SAPO-34-Kristalle. Es sind würfelförmige Kristalle zu erkennen, welche Kristallgrößen von  $5\text{ }\mu\text{m}$  bis  $10\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen. Eine Charakterisierung der Kristalle mit Röntgenspektroskopie wurde von Sortech AG durchgeführt [66].

### 5.1.2 Aluminiumfumarat

Die Al-FUM-Kristalle für die Wasserdiffusionsuntersuchungen wurden vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die Synthesen erfolgten dabei nach der in den unterstützenden Informationen der Veröffentlichung von Alvarez *et al.* [25] beschriebenen Syntheseroutine. Abbildung 5.2 (links) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische





**Abbildung 5.2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der großen Al-FUM-Kristalle (links) und eines Bruchstücks (rechts) der binderbasierten Al-FUM-Schicht. An dieser Stelle soll auf die verschiedenen Längenskalen in den beiden Aufnahmen hingewiesen werden.

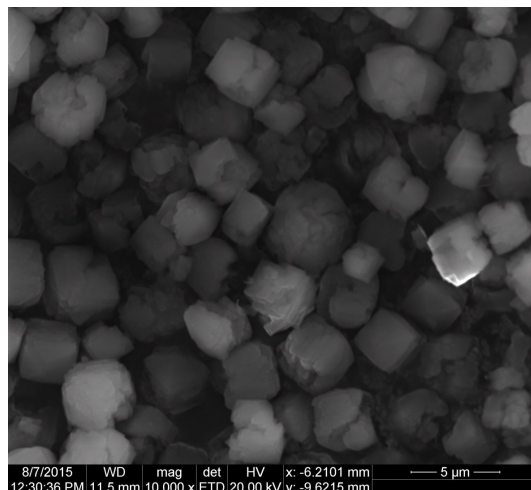
Aufnahme der auf diese Weise hergestellten Kristalle. Diese sind relativ groß, die mittlere Kristallgröße lässt sich mit etwa  $7\text{ }\mu\text{m}$  abschätzen.

Weitere Al-FUM-Kristalle wurden nach der Syntheseroutine, welche von Jeremias *et al.* beschrieben wurde [26], vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) hergestellt. Diese Kristalle wurden mit einem Siloxan-Binder [67] als eine dünne Schicht auf einem Glasstab aufgebracht. Abbildung 5.2 (rechts) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchstücks dieser Schicht. Die Größe der Al-FUM-Kristalle in dieser Schicht ist kleiner als  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

Eine Analyse der Al-FUM-Kristalle beider Proben mittels Röntgenspektroskopie wurde vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) vorgenommen [68].

### 5.1.3 Aluminiumisophthalat CAU-10-H

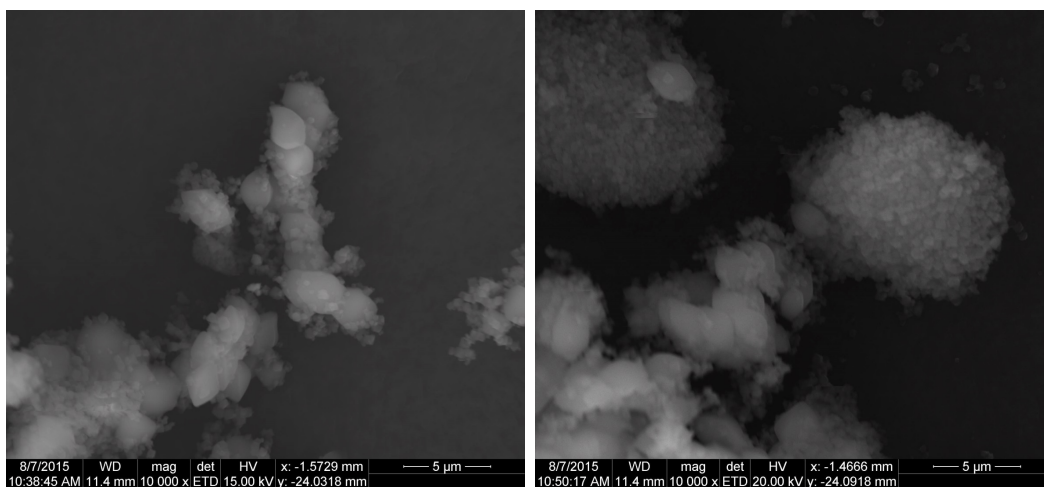
Die CAU-10-H-Kristalle, mit welchen im Rahmen dieser Arbeit Diffusionsmessungen von Wasser durchgeführt wurden, wurden vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) zur Verfügung gestellt. Die Syntheseroutine sowie Röntgenspektroskopie- und Adsorptionsuntersuchungen dieser Kristalle sind in [31] zu finden. Abbildung 5.3 stellt eine rasterelektronenmikroskopische Auf-



**Abbildung 5.3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von CAU-10-H.

nahme der CAU-10-H-Kristalle dar. Die Kristallgrößen liegen zwischen 1 µm und 2 µm.

### 5.1.4 Aluminiumform des MIL-100



**Abbildung 5.4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von MIL-100(Al)-Einzelkristallen (links) und von Konglomeraten der MIL-100(Al)-Kristalle (rechts).

Die in dieser Arbeit verwendeten MIL-100(Al)-Kristalle wurden nach der in [41] beschriebenen Methode vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) synthetisiert. Abbildung 5.4 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden Kristalle. Im linken Teil von Abbildung 5.4

sind einzelne Kristalle zu sehen, welche Kristallgrößen von ca. 4  $\mu\text{m}$  aufweisen. Der rechte Teil der Abbildung zeigt Konglomerate von kleineren Kristallen. Die Partikelgröße dieser Konglomerate liegt bei ca. 10  $\mu\text{m}$ . Eine ausführliche Charakterisierung der Kristalle mit Röntgenspektroskopie sowie Wasseradsorptionsmessungen werden in [41] dargelegt.

## 5.2 Probenvorbereitung und $^1\text{H}$ -Relaxometrie

Um die porösen Wirtssysteme zu beladen, wurden diese über einen längeren Zeitraum einer geregelten relativen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Dazu wurden zuerst etwa 200 mg des Kristallpulvers des jeweiligen Materials in ein NMR-Glasröhrchen mit einem Außendurchmesser von 8 mm gegeben. Dieses Bett aus porösen Kristallen wurde über den Verlauf von mehreren Stunden in einem getrockneten Luftstrom bei einer Temperatur zwischen 120°C und 140°C ausgeheizt. Das Ausheizen bei höheren Temperaturen wurde nicht durchgeführt, um strukturelle Zerfallsprozesse, insbesondere der metallorganischen Gerüstverbindungen, auszuschließen. Anschließend wurde das NMR-Röhrchen mit den porösen Kristallen in ein geschlossenes Gefäß verbracht, in welchem die relative Luftfeuchtigkeit (engl.: *relative humidity*, rH) durch eine gesättigte Salzlösung reguliert wurde. Die sich bei einer Raumtemperatur von 25°C in der Gasphase über den gesättigten Salzlösungen ergebenden relativen Luftfeuchtigkeiten sind einer Veröffentlichung von Klose *et al.* [69] zu entnehmen. Die in dieser Arbeit verwendeten Salzlösungen und dazugehörigen Luftfeuchtigkeiten sind in Tabelle 5.1 gegeben. Um relative Luftfeuchtigkeiten von nahezu 100 % zu erzielen, wurden außerdem Proben über die Dampfphase von destilliertem Wasser beladen. Während des Beladungsvorgangs wurde die relative Luftfeuchtigkeit in dem geschlossenen Gefäß mit dem Feuchtigkeitssensor HYT 271 (Firma Innovative Sensor Technology) überprüft. Nach der Beladung des porösen Wirtsystems über ca. drei Tage bei der gewünschten Luftfeuchtigkeit wurde das NMR-Glasröhrchen verschlossen.

Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht der auf diese Weise hergestellten Proben. Weiterhin sind in dieser Tabelle die sich nach den Adsorptionsisothermen (siehe jeweiliges Zitat) ergebenden Beladungen dargestellt.

NMR-Relaxationsmessungen wurden bei Raumtemperatur für jede in Ta-

Salz	rH
LiCl	11,3 %
CH <sub>3</sub> COOK	22,2 %
MgCl <sub>2</sub>	32,7 %

**Tabelle 5.1:** Verwendete Salze und relative Luftfeuchtigkeit in der Gasphase einer gesättigten Lösung dieser Salze bei 25 °C [69].

belle 5.2 aufgeführte Probe vorgenommen. Zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  wurde hierbei die Impulsfolge der Inversionswiederherstellung (engl.: *inversion recovery*) verwendet. Die transversale Relaxationszeit  $T_2$  wurde mit Hilfe der CPMG-Impulssequenz [70, 71] gemessen. Die sich ergebenden Relaxationszeiten von Wasser in den jeweiligen Wirtssystemen sind ebenfalls in Tabelle 5.2 angegeben.

Die Relaxationsmessungen wurden am FEGRIS NT NMR-Spektrometer durchgeführt, welches bei einer Feldstärke von  $B_0 = 2,93$  T betrieben wird [9], womit die  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz bei  $f_{\text{res}} = 125$  MHz liegt. Da sich für Wasser im SAPO-34 bei dieser Resonanzfrequenz eine longitudinale Relaxationszeit von  $T_1 = 5$  ms ergibt, wurden weitere Messungen am Spektrometer FEGRIS FT durchgeführt, welches bei einer Feldstärke von  $B_0 = 9,39$  MHz operiert, woraus sich eine  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz von  $f_{\text{res}} = 400$  MHz ergibt. Hier ergaben sich longitudinale  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten von  $T_1 = 24$  ms.

Während die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  für alle gezeigten Proben somit in einem Bereich zwischen 20 ms und 200 ms liegen, ergeben sich für die transversalen Relaxationszeiten  $T_2$  teilweise extrem kurze Werte. Dieser große Unterschied zwischen den longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten sind charakteristisch für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen relativ unbeweglichen Molekülen.

### 5.3 Diffusionsmessungen bei kurzen transversalen Relaxationszeiten

Aufgrund der kurzen transversalen Relaxationszeiten wurden alle NMR-Diffusionsmessungen mit der Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos mit gepulsten

Wirtssystem	rH	Beladung	Referenz	$f_{\text{res}}$	$T_1$	$T_2$
SAPO-34	100 %	0,25 g/g	[17]	125 MHz	5 ms	0,3 ms
				400 MHz	24 ms	0,2 ms
	33 %	0,20 g/g		400 MHz	23 ms	0,2 ms
Al-FUM, Kristalle	100 %	0,50 g/g	[26]	125 MHz	86,7 ms	3,0 ms
Al-FUM, Schicht	100 %	0,50 g/g	[26]	125 MHz	33,1 ms	1,3 ms
CAU-10-H	100 %	0,35 g/g	[39]	125 MHz	180 ms	0,5 ms
	33 %	0,29 g/g			179 ms	0,4 ms
MIL-100(Al)	100 %	0,60 g/g	[41]	125 MHz	100,4 ms	4,0 ms
	33 %	0,32 g/g			76,0 ms	2,3 ms
	22 %	0,17 g/g			66,4 ms	0,8 ms
	11 %	0,12 g/g			78,0 ms	0,5 ms

**Tabelle 5.2:** Übersicht über die bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten hergestellten Proben und der sich daraus ergebenden Beladungen zusammen mit den jeweiligen Referenzen für die Adsorptionsisotherme. Weiterhin sind die longitudinalen und transversalen  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten der adsorbierten Wassermoleküle bei der entsprechenden  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  angegeben.

Feldgradienten nach Tanner [72] durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2.3 und Abbildung 3.1). In dieser Impulsfolge wird das NMR-Signal in den Zeitabschnitten zwischen dem ersten und dem zweiten  $\frac{\pi}{2}$ -HF-Impuls und zwischen dem dritten  $\frac{\pi}{2}$ -HF-Impuls und dem Spin-Echo durch die transversale Relaxation reduziert, während im Zeitintervall zwischen dem zweiten und dritten  $\frac{\pi}{2}$ -HF-Impuls nur die longitudinale Relaxation wirkt.

Zur Reduzierung der Auswirkung der kurzen transversalen Relaxationszeiten auf die Signalintensität des Spin-Echos ist es also notwendig, das Zeitintervall  $\tau$  und somit sowohl die Gradientendauer  $\delta$  als auch das Aufzeichnungsfenster des Spin-Echos möglichst kurz zu gestalten. Weiterhin sind Totzeiten zwischen den HF-Impulsen und den Gradientenimpulsen sowie zwischen den Gradientenimpulsen und dem Aufzeichnungsfenster zu berücksichtigen.

Um PFG NMR-Messungen mit einer kurzen Gradientendauer  $\delta$  durchzuführen und trotzdem eine signifikante Dämpfung des Spin-Echos durch die Erhöhung der Gradientenintensität  $G$  zu erhalten, müssen in kurzer Zeit hohe Gradienten angewendet werden können. Deshalb wurden die Messungen mit einem an der Universität Leipzig entwickelten Gradientensystem durchgeführt

[73], welches Gradientenintensitäten von bis zu  $37 \text{ Tm}^{-1}$  erzielen kann. Weiterhin wurden, wie in [9] beschrieben, Gradienten mit exponentiellen Flanken verwendet, welche die effektivste Gradientenform darstellen. Die Gradientendauer  $\delta$  wurde so gewählt, dass die Zeit, welche für die Ein- und Abschaltflanken der Gradientenimpulse benötigt wird, bei den höchsten Gradientenintensitäten etwa ein Drittel der Gradientendauer ausmacht. Um den Einfluss von Wirbelströmen zu minimieren und somit kurze Totzeiten zwischen den Gradientenimpulsen und dem Aufzeichnungsfenster zu ermöglichen, ist die Gradientenspule aktiv geschirmt [74, 73].

Die Dauer des Aufzeichnungsfensters wurde mit Hilfe eines Lesegradienten  $g_r$  reduziert. Dieser Lesegradient wurde auch genutzt, um einen eventuellen Fehlabgleich zwischen den beiden Gradientenimpulsen zu detektieren und auszugleichen [9]. Für den gepulsten Lesegradienten der Länge  $t_r$  muss hierbei

$$g_r t_r \ll G \delta \quad (5.1)$$

gelten, damit der Lesegradient für die gemessene Spin-Echo-Dämpfung vernachlässigbar ist [75].

## 5.4 Durchführung der NMR-Diffusionsuntersuchungen

### 5.4.1 Allgemeine Durchführung

Die PFG NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur für alle in Tabelle 5.2 aufgeführten Proben durchgeführt. Für alle Messungen wurde ein Lesegradient von  $g_r = 0,15 \text{ Tm}^{-1}$  genutzt, wodurch die Spin-Echos innerhalb eines Zeitfensters von  $2t_r = 0,13 \text{ ms}$  aufgezeichnet werden konnten. Die Spin-Echos wurden phasensensitiv im Zeitbereich aufgenommen. Dabei wurde sowohl die Position als auch die Symmetrie der aufgenommenen Spin-Echos überprüft. Eine Veränderung in der Spin-Echoposition stellt ein Indiz für einen Fehlabgleich zwischen den gepulsten Feldgradienten dar, während eine Asymmetrie der Spin-Echos ein Hinweis störender Einflüsse von Wirbelströmen auf die Spin-Echoausbildung ist. In allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ließ sich kein Einfluss eines Fehlabgleichs oder von Wirbelströmen auf die Position und Form

der Spin-Echos nachweisen. Daraus folgt, dass auch die störenden Einflüsse von Fehlableichen oder Wirbelströmen auf die Spin-Echo-Dämpfung vernachlässigbar sind.

Bei Messungen mit kurzen Beobachtungszeiten ist die Gradientendauer  $\delta$  so gewählt, dass sie etwa eine Größenordnung kleiner als die Beobachtungszeit  $\Delta$  ist. Für größere Beobachtungszeiten ergeben sich Unterschiede von mehreren Größenordnungen. Somit gilt die Näherung der kurzen Gradienten und die Diffusion der beobachteten Teilchen während der Gradientenimpulse ist vernachlässigbar (siehe Abschnitt 3.2.2).

#### 5.4.2 Wasser in SAPO-34-Kristallen

Die PFG NMR-Untersuchungen von Wasser im SAPO-34 wurden bei einer Resonanzfrequenz von  $f_{\text{res}} = 400$  MHz am Spektrometer FEGRIS FT durchgeführt, da sich hier eine größere longitudinale Relaxationszeit ergibt als bei einer Resonanzfrequenz von  $f_{\text{res}} = 125$  MHz (siehe Tabelle 5.2). Durch die kurzen transversalen  $^1\text{H}$ -Relaxationszeit konnten keine Messungen mit  $\tau > 0,5$  ms durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen musste eine Gradientendauer von  $\delta = 0,28$  ms gewählt werden. Für Messungen mit Beobachtungszeiten von  $\Delta = 20$  ms konnten erfolgreich PFG NMR-Diffusionsmessungen durchgeführt werden. Bei größeren Werten von  $\Delta$  wurden aufgrund der longitudinalen Relaxationszeit keine Messungen durchgeführt. Für kleinere Werte von  $\Delta$  konnte bei der Variation der Gradientenintensität  $G$  keine signifikante Dämpfung der Spin-Echos beobachtet werden. Eine Variation der Beobachtungszeit  $\Delta$  war hier somit nicht möglich.

NMR-Diffusionsuntersuchungen wurden für Temperaturen zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $75^\circ\text{C}$  bei Beladungen von  $a = 0,25$  und  $a = 0,20$  durchgeführt. Die Signalkumulation wurde über 8192 Wiederholungen für jedes Spin-Echo durchgeführt. Trotzdem ergibt sich durch die kurzen Relaxationszeiten ein relativ geringes Signal-Rausch-Verhältnis.

#### 5.4.3 Wasser in großen Al-FUM-Kristallen

Die PFG NMR-Untersuchungen von Wasser in den großen Al-FUM-Kristallen wurden bei einer Resonanzfrequenz von  $f_{\text{res}} = 125$  MHz am Spektrometer FE-

GRIS NT durchgeführt. Dabei wurde die Beobachtungszeit  $\Delta$  im Bereich von  $5\text{ ms} \leq \Delta \leq 100\text{ ms}$  variiert. Das obere Limit der Beobachtungszeit ist hierbei durch die longitudinale Relaxationszeit gegeben (siehe Tabelle 5.2). Die Untersuchungen wurden so durchgeführt, dass sich bei allen Beobachtungszeiten  $\Delta$  für  $q^2T$  ein vergleichbarer Maximalwert von  $q^2\Delta \approx 9 \times 10^{10}\text{ m}^{-2}\text{s}$  ergibt. Bei kurzen Beobachtungszeiten ist die hierzu benötigte Dauer des Gradientenimpulses  $\delta$  größer als bei langen Beobachtungszeiten. Dadurch kann  $\delta$  von  $\delta = 0,6\text{ ms}$  bei kurzen Beobachtungszeiten auf  $\delta = 0,3\text{ ms}$  bei langen Beobachtungszeiten verkürzt werden. Dies wurde genutzt, um ebenfalls den Zeitparameter  $\tau$  von  $\tau = 0,8\text{ ms}$  bei kurzen Beobachtungszeiten auf  $\tau = 0,5\text{ ms}$  bei langen Beobachtungszeiten zu reduzieren.

### 5.4.4 Wasser in einer binderbasierten Schicht von kleinen Al-FUM-Kristallen

In der binderbasierten Al-FUM-Schichtprobe wurden aufgrund der kürzeren longitudinalen  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten von Wasser (siehe Tabelle 5.2) Messungen mit Beobachtungszeiten von bis zu  $\Delta = 20\text{ ms}$  durchgeführt. Da ein großer Teil des sensitiven Volumens mit dem beschichteten Glasstab gefüllt ist und das Volumen der Schicht relativ klein ist, ergibt sich bei diesen Messungen ein wesentlich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis. Um einen zusätzlichen Verlust der Signalintensität durch die transversale Relaxation zu vermeiden, wurden sehr kurze Werte für den Zeitparameter  $\tau$  von  $\tau = 0,35\text{ ms}$  gewählt. Somit ergaben sich für die Gradientendauer Werte von  $\delta = 0,15\text{ ms}$ . Deshalb wurden für diese Probe nur die PFG NMR-Messungen bis zu Werten von  $q_{max}^2\Delta \approx 5 \times 10^9\text{ s/m}^2$  durchgeführt.

### 5.4.5 Wasser in CAU-10-H-Kristallen

PFG NMR-Untersuchungen von Wasser im CAU-10-H wurden für Beladungen von  $a = 0,35\text{ g/g}$  und  $a = 0,29\text{ g/g}$  bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Beobachtungszeit wurde dabei für  $a = 0,35\text{ g/g}$  von  $\Delta = 5\text{ ms}$  bis  $\Delta = 100\text{ ms}$  und für  $a = 0,29\text{ g/g}$  von  $\Delta = 5\text{ ms}$  bis  $\Delta = 25\text{ ms}$  variiert. Die Gradientendauer wurde hierbei sukzessive von  $\delta = 0,4\text{ ms}$  bei der kürzesten Beobachtungszeit auf  $\delta = 0,24\text{ ms}$  bei der längsten Beobachtungszeit verkürzt,



wodurch auch der Zeitparameter  $\tau$  von  $\tau = 0,6\text{ ms}$  auf  $\tau = 0,44\text{ ms}$  verringert werden konnte. Somit kann der mit steigender Beobachtungszeit größer werdende Einfluss der longitudinalen Relaxation auf die NMR-Signalintensität durch eine Verringerung des Einflusses der transversalen Relaxation teilweise ausgeglichen werden.

### 5.4.6 Wasser in MIL-100(Al)-Kristallen

Für Wasser in MIL-100(Al) wurden Spin-Echo-Dämpfungskurven für die Proben mit Beladungen von  $0,17\text{ g/g}$ ,  $0,32\text{ g/g}$  und  $0,60\text{ g/g}$  bei Temperaturen von  $298\text{ K}$ ,  $310\text{ K}$ ,  $323\text{ K}$  und  $335\text{ K}$  durchgeführt. Für die Probe, welche mit  $0,12\text{ g/g}$  Wasser beladen war, wurden aufgrund der kurzen Relaxationszeiten (siehe Tabelle 5.2) nur Diffusionsmessungen bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Beobachtungszeiten  $\Delta$  der PFG NMR-Experimente wurde hierbei um eine Größenordnung von  $\Delta = 10\text{ ms}$  zu  $\Delta = 100\text{ ms}$  variiert. Die Gradientendauer wurde von  $\delta = 0,3\text{ ms}$  bei kurzen Beobachtungszeiten zu  $\delta = 0,2\text{ ms}$  bei langen Beobachtungszeiten verkürzt.



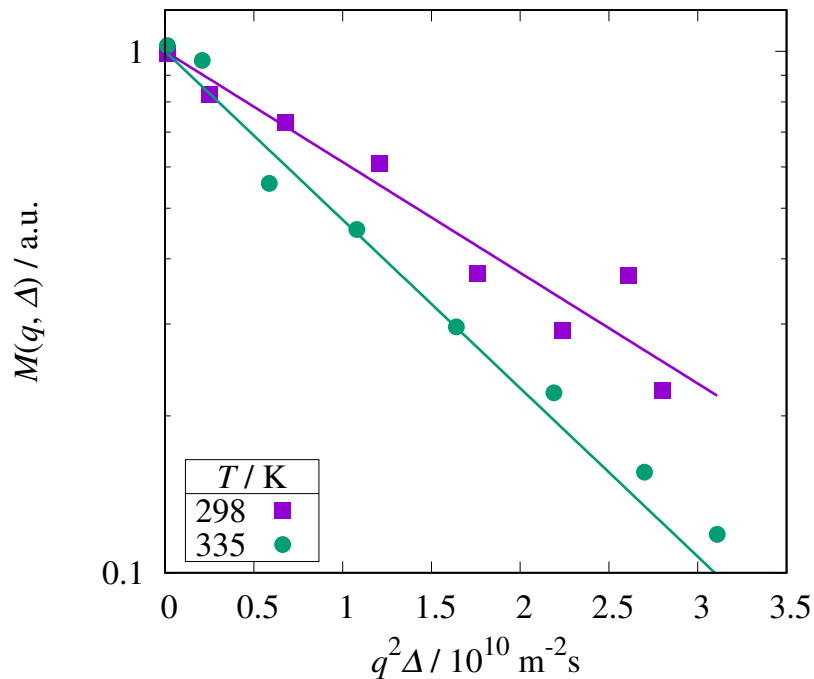
## Kapitel 6

# Selbstdiffusion von Wasser in den porösen Wirtsystemen

In diesem Kapitel werden die für die Diffusion in den porösen Wirtsystemen gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven ausgewertet. Dabei finden die in Kapitel 4 entwickelten erweiterten Zweibereichsmodelle Anwendung. Die sich aus der Auswertung ergebenden Diffusionskoeffizienten werden diskutiert und mit Werten aus anderen Veröffentlichungen verglichen.

## 6.1 Selbstdiffusion in SAPO-34

Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in SAPO-34 bei Temperaturen von 25 °C und 62 °C. Wie bereits in Abschnitt 5.4.2 diskutiert, konnte auf Grund der kurzen transversalen Relaxationszeiten bei den Diffusionsuntersuchungen keine Variation der Beobachtungszeiten durchgeführt werden. Die Messungen wurden deshalb bei verschiedenen Temperaturen mit einer Beobachtungszeit von  $\Delta = 20$  ms aufgenommen. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 6.1 stellen monoexponentielle Funktionen dar, mit denen die Messdaten angepasst wurden.



**Abbildung 6.1:** Normierte Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in SAPO-34 gemessen mit einer Beobachtungszeit von  $\Delta = 20$  ms bei Temperaturen von 25 °C (lila Vierecke) und 62 °C (grüne Kreise). Die durchgezogenen Linien repräsentieren monoexponentielle Fits der jeweiligen Datensätze.

Durch die kurzen transversalen Relaxationszeiten ergibt sich ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis der Spin-Echos. Von den gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven wurde in Abbildung 6.1 ein konstantes Rauschniveau abgezogen. Es ergeben sich relativ große Abweichungen der Datenpunkte der Spin-Echo-

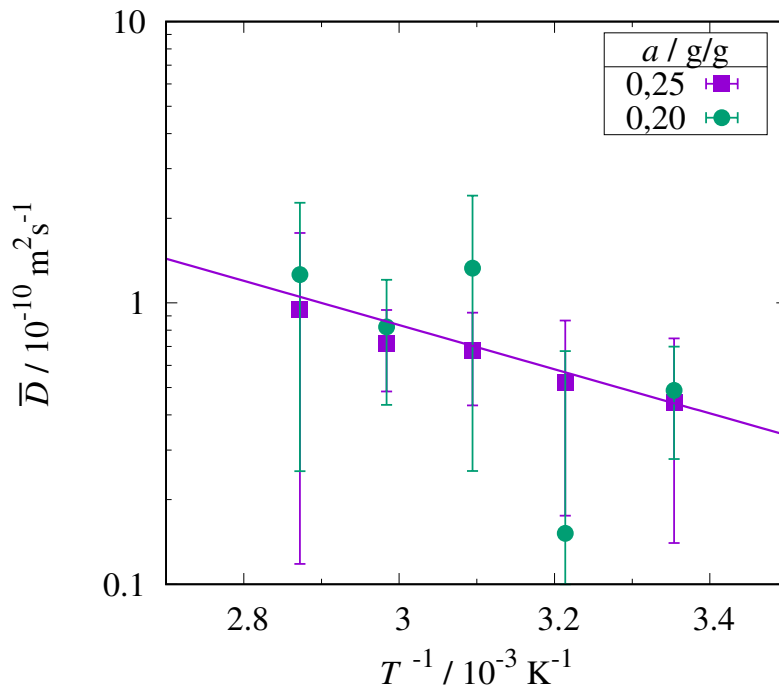
Dämpfungskurven von den monoexponentiellen Funktionen. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Spin-Echos bei gleichen Werten von  $q^2\Delta$  bei einer Temperatur von 62 °C stärker gedämpft werden als bei einer Temperatur von 25 °C.

SAPO-34 stellt ein Wirtsystem mit einer anisotropen Porenstruktur dar (siehe Abschnitt 2.1). In einer Publikation von Bär *et al.* [13] wurde für das Verhältnis der Elemente des Diffusionstensors ein Wert von  $D_{\parallel}/D_{\perp} = 0,4 \pm 0,1$  für das morphologisch analoge Porensystem des Chabasits ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren auf Grund der kurzen transversalen Relaxationszeiten nur Messungen bei relativ geringen Dämpfungen der Spin-Echos möglich. Deshalb konnten die Komponenten des Diffusionstensors nicht einzeln ausgewertet werden. Der mit den monoexponentiellen Fits ermittelte Diffusionskoeffizient entspricht dem über alle Richtungen gemittelten Diffusionskoeffizienten  $\overline{D}$  (siehe Gleichung 4.19). Die Temperaturabhängigkeit dieses gemittelten Diffusionskoeffizienten ist für die Beladungen von 25 g/g und 20 g/g in Abbildung 6.2 in einer Arrheniusdarstellung gezeigt.

Wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses der Spin-Echos weisen die Diffusionskoeffizienten in Abbildung 6.2 große Messunsicherheiten auf. Im Rahmen dieser Messgenauigkeit ist keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Beladung festzustellen. Zur quantitativen Beschreibung der Diffusionskoeffizienten wurden die Diffusionskoeffizienten mit der Arrheniusgleichung (Gleichung 3.13) angepasst. Dadurch kann die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses zu  $E_A = (11 \pm 6)$  kJ/mol abgeschätzt werden.

Um den Einfluss von Oberflächeneffekten auf die Diffusion von Wasser im SAPO-34 abschätzen zu können, wurden weitere Diffusionsuntersuchungen mit Methanol als Adsorbens im SAPO-34 durchgeführt. Hierzu wurde eine bei 140 °C in einem trockenen Luftstrom ausgeheizte Probe (ca. 200 mg SAPO-34) mit 45 µl Methanol beladen. Es ergibt sich eine Beladung von 0,18 g/g, was der Sättigungbeladung von Methanol im SAPO-34 entspricht [76]. Beobachtungszeitabhängige PFG NMR-Messungen mit Methanol wurden bei einer Temperatur von 75 °C durchgeführt, da sich hier die längsten  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten ergaben ( $T_1 = (20,2 \pm 0,5)$  ms und  $T_2 = (1,5 \pm 0,3)$  ms).

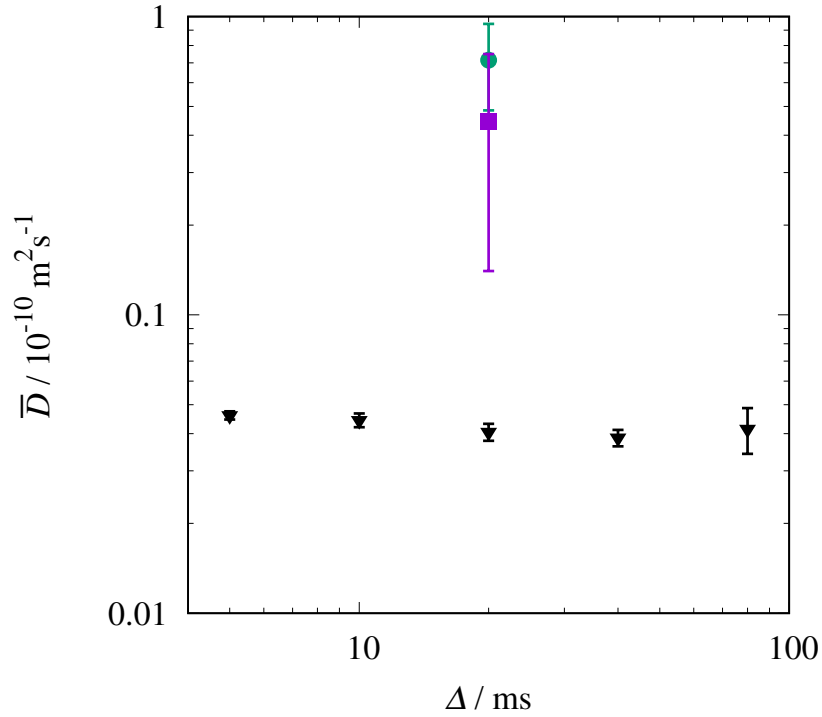
Abbildung 6.3 stellt die sich aus monoexponentiellen Fits der Spin-Echo-Dämpfungskurven ergebenden gemittelten Diffusionskoeffizienten von Methanol dar. Zum Vergleich sind in dieser Abbildung weiterhin die Diffusionskoeff-



**Abbildung 6.2:** Arrheniusdarstellung des über alle Richtungen gemittelten Diffusionskoeffizienten von Wasser in SAPO-34. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit der bei 25 °C ermittelten Diffusionskoeffizienten mit der Arrheniusgleichung (Gleichung 3.13) dar.

fizienten von Wasser bei 25 °C und bei 75 °C dargestellt. Der Diffusionskoeffizient von Methanol ist kleiner als der Diffusionskoeffizient von Wasser. Dies kann durch den größeren Moleküldurchmesser der Methanolmoleküle begründet werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die Diffusion von Methanol im betrachteten Zeitbereich unabhängig von der Beobachtungszeit.

Unter der Annahme, dass bei größeren Beobachtungszeiten der Einfluss einer Oberflächenbarriere mit dem mittleren Radius  $R$  für die Selbstdiffusion von Methanol relevant wird, lässt sich aus den ermittelten Diffusionskoeffizienten abschätzen, dass  $D_0 \Delta / R^2 < 0,05$  gelten muss (Vergleich siehe Abbildung 4.2). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Radius  $R$  einer die Diffusion von Methanol behindernden, näherungsweise kugelförmigen Oberflächenbarriere größer als 2,7  $\mu\text{m}$  ist. Diese Abschätzung stimmt mit den Kristalldimensionen, welche sich aus der in Abbildung 5.1 gezeigten Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der SAPO-34-Kristalle ergeben, überein. Mit der



**Abbildung 6.3:** Diffusionskoeffizient von Methanol im SAPO-34 gemessen bei verschiedenen Beobachtungszeiten und einer Temperatur von 75 °C (schwarze Dreiecke). Zum Vergleich ist außerdem der Diffusionskoeffizient von Wasser bei 25 °C (lila Viereck) und 62 °C (grüner Kreis) dargestellt (jeweils mit  $\Delta = 20$  ms gemessen).

zusätzlichen Annahme, dass der Diffusionsprozess der Wassermoleküle in den SAPO-34-Kristallen dem Diffusionsprozess der Methanolkoleküle ähnlich ist, ergibt sich hieraus bei einer Temperatur von 25 °C und einer Beobachtungszeit von 20 ms für die Selbstdiffusion von Wasser  $D_0\Delta/R^2 < 0,14$ . Die Reduzierung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser, welche durch diese hypothetische Oberflächenbarriere verursacht würde, kann somit mit  $1,0 > D_{\text{eff}}/D_0 > 0,6$  abgeschätzt werden (siehe Abbildung 4.2). Im Rahmen der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse lässt sich also die Größenordnung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser im SAPO-34 relativ zuverlässig bestimmen. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden in [23] veröffentlicht.

## 6.2 Selbstdiffusion in großen Al-FUM-Kristallen

### 6.2.1 Auswertung mit dem Modell der anisotropen Diffusion

Abbildung 6.4 stellt die Spin-Echo-Dämpfungskurven, welche für die Diffusion von Wasser im Al-FUM bei Raumtemperatur gemessen wurden, dar. Der gezeigte Datensatz wurde mit dem Modell der anisotropen Diffusion (Gleichung 4.17, durchgezogene Linien) angepasst. Die resultierenden Fitparameter sind in Tabelle 6.1 gezeigt. Für kurze Beobachtungszeiten  $\Delta$  werden die Messdaten durch das Modell der anisotropen Diffusion sehr gut beschrieben. Bei Beobachtungszeiten von  $\Delta = 50$  ms und  $\Delta = 100$  ms treten bei kleinen  $q^2 \Delta$ -Werten systematische Abweichungen zwischen den Messwerten und der Anpassung auf. Um diese Abweichungen darzustellen, zeigt Abbildung 6.5 die relativen Residuen

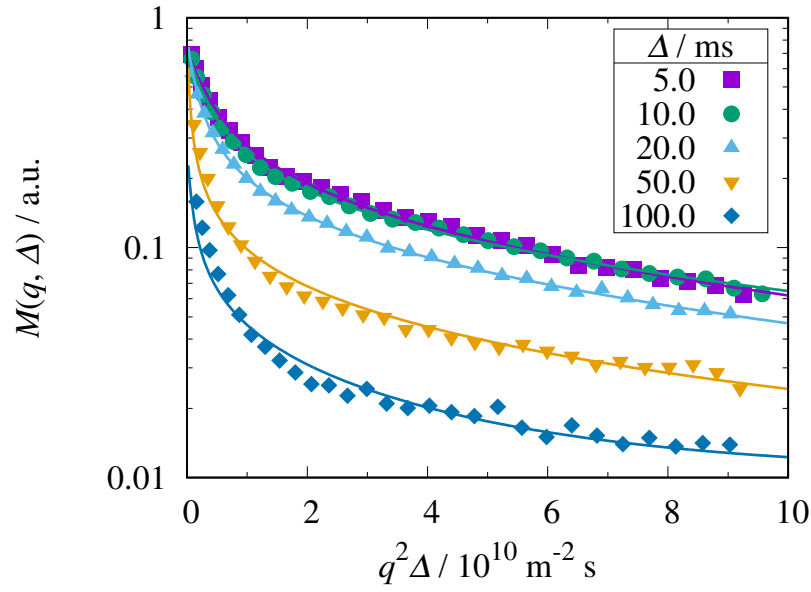
$$R(q, \Delta) = \frac{M(q, \Delta) - M_{\text{aniso}}(q, \Delta)}{M(q, \Delta)} \quad (6.1)$$

der gemessenen Daten  $M(q, \Delta)$  und des Modells der Diffusion in Schüttungen von anisotropen Materialien

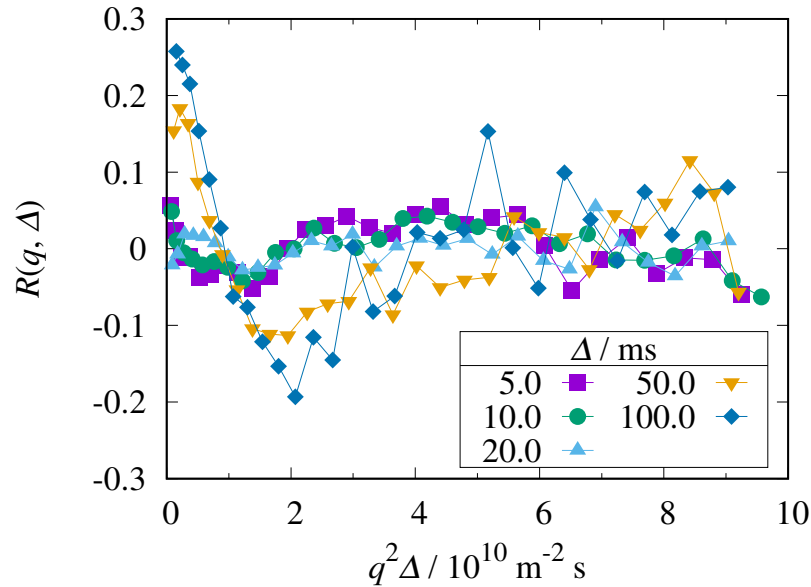
$$M_{\text{aniso}}(q, \Delta) = M_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\{-q^2 \Delta D_{\perp}\} \frac{\text{erf}\left\{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\parallel} - D_{\perp})}\right\}}{\sqrt{q^2 \Delta (D_{\parallel} - D_{\perp})}} \quad (6.2)$$

(siehe Gleichung 4.17). Während bei kleinen Beobachtungszeiten die relative Abweichung zwischen Modell und Messwerten unterhalb von 10 % liegt, ergeben sich bei großen Beobachtungszeiten Abweichungen von bis zu 27 %. Diese große Abweichung ist die Folge des mit steigender Beobachtungszeit zunehmenden Einflusses eines Austauschs zwischen den adsorbierten Wassermolekülen und Wassermolekülen in der Dampfphase. Im folgenden Abschnitt wird deshalb das auf anisotrope intrakristalline Selbstdiffusion erweiterte Zweibereichsmodell (siehe Abschnitt 4.2.2) auf die Messdaten angewendet.





**Abbildung 6.4:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in einer Schüttung von großen Al-FUM-Kristallen gemessen bei verschiedenen Beobachtungszeiten. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen mit dem Modell der anisotropen Diffusion in einer Schüttung dar (Gleichung 4.17).



**Abbildung 6.5:** Relative Residuen (Gleichung 6.1) der gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven (siehe Abbildung 6.4) und des Modells der anisotropen Diffusion in einer Schüttung (Gleichung 4.17). Die Linien dienen der optischen Führung.

$\Delta / \text{ms}$	$M_0 / \text{a.u.}$	$D_{\parallel} / 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\perp} / 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
5,0	0,71 $\pm$ 0,03	0,50 $\pm$ 0,06	5,6 $\pm$ 0,3
10,0	0,72 $\pm$ 0,04	0,62 $\pm$ 0,07	4,0 $\pm$ 0,2
20,0	0,80 $\pm$ 0,09	1,25 $\pm$ 0,28	5,5 $\pm$ 0,2
50,0	0,87 $\pm$ 2300	6,54 $\pm$ 3509	7,7 $\pm$ 8,0
100,0	0,26 $\pm$ 380	2,81 $\pm$ 8124	20,1 $\pm$ 9,2

**Tabelle 6.1:** Ergebnisse für die freien Parameter der Anpassung des Modells der anisotropen Diffusion auf die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in einer Schüttung von großen Al-FUM-Kristallen (siehe Abbildung 6.4).

## 6.2.2 Auswertung mit dem für anisotrope Diffusion erweiterten Zweibereichsmodell

### 6.2.2.1 Bestimmung von Modellparametern für Wasser in der die Kristalle umgebenden Gasphase

Bei der Anwendung des erweiterten Zweibereichsmodells auf die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in Al-FUM kann davon ausgegangen werden, dass die relative Zahl  $p_a$  der Wassermoleküle in der adsorbierten Phase wesentlich größer ist als die relative Zahl  $p_b$  der Wassermoleküle in der die Kristalle umgebenden Gasphase

$$p_a \gg p_b. \quad (6.3)$$

Die Gasphase setzt sich aus Luft und der, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, auf eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit eingestellten Wasserdampfphase zusammen. Da die Konzentration der Wassermoleküle in der Gasphase relativ gering ist, sind die Stöße mit anderen Wassermolekülen vernachlässigbar. Zur Ermittlung des Selbstdiffusionskoeffizienten müssen nach Gleichung 3.12 die mittleren freien Weglängen der Wassermoleküle in Luft und in den Zwischenräumen der Kristallschüttung bestimmt werden. Die mittlere freie Weglänge von Wassermolekülen in Luft lässt sich mit Gleichung 3.7 und den in [45] und [77] angegebenen Werten für  $\sigma$  zu  $\lambda \approx 90 \text{ nm}$  bei Raumtemperatur und Normaldruck abschätzen. Eine grobe Abschätzung der mittleren freien Weglänge in den Zwischenräumen der Kristallschüttung ist über die Kristallgröße möglich. Die mittlere freie Weglänge in den Zwischenräumen sollte somit nicht wesent-

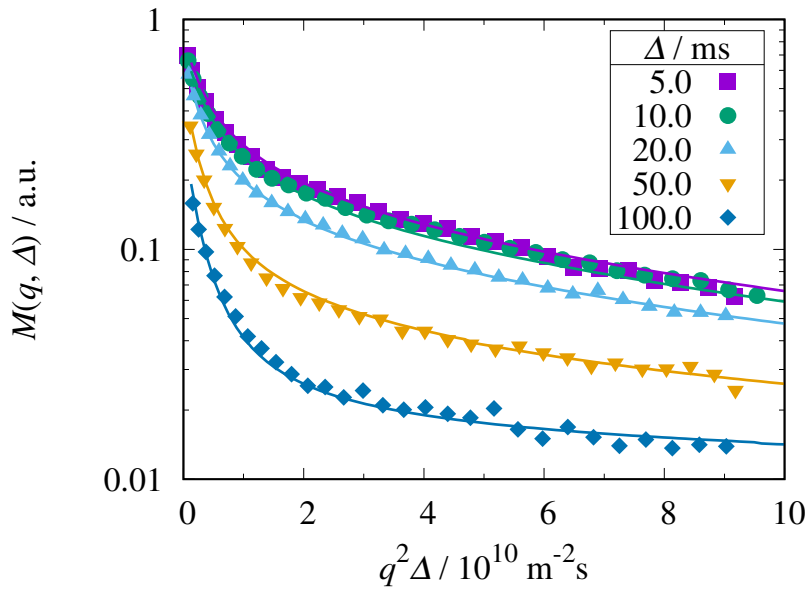
lich kleiner als  $1\text{ }\mu\text{m}$  sein. Es ist also davon auszugehen, dass die Selbstdiffusion der Wassermoleküle in der Gasphase primär durch Stöße mit anderen Molekülen beeinflusst wird und der Selbstdiffusionskoeffizient mit Gleichung 3.10 berechnet werden kann. Daraus ergibt sich bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  ein Selbstdiffusionskoeffizient von  $D_a = 2,86 \times 10^{-5}\text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Für den Diffusionskoeffizienten in der intrakristallinen Phase wird ein Wert erwartet, welcher mehrere Größenordnungen kleiner ist.

Zu den  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten von Wassermolekülen in der Gasphase sind keine Literaturdaten bekannt. Mammoli *et al.* [78] bestimmten jedoch die longitudinalen Relaxationszeiten von reinem Wasserdampf bei Temperaturen von  $80^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Dampfdrücken und einer magnetischen Feldstärke von  $18,8\text{ T}$ . Dabei wurde die Spin-Rotation als dominierender Relaxationsmechanismus ermittelt. Es ergaben sich longitudinale Relaxationszeiten von  $10\text{ ms}$  bis  $30\text{ ms}$ . Trotz der Unterschiede in Temperatur und magnetischer Feldstärke sind für die  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten von Wassermolekülen in Luft keine wesentlich kürzeren Relaxationszeiten zu erwarten. Da für die mittleren Aufenthaltszeiten der Wassermoleküle in den Kristallzwischenräumen mit Werten im Bereich von Mikrosekunden zu rechnen ist, ist die Relaxation in diesem interkristallinen Bereich vernachlässigbar.

#### 6.2.2.2 Anpassung der Messdaten

Abbildung 6.6 zeigt die mit dem in Abschnitt 4.2.2 entwickelten Zweibereichsmodell angepassten Spin-Echo-Dämpfungskurven (gleicher Datensatz wie in Abbildung 6.4). Das Modell berücksichtigt den Austausch der Wassermoleküle zwischen den anisotropen Kristallen und der die Kristalle umgebenden Gasphase, in welcher isotrope Diffusion stattfindet. Die sich durch Anpassung der numerischen Näherung von Gleichung 4.1 mit Gleichung 4.22 ergebenden Spin-Echo-Dämpfungskurven sind als durchgezogene Linien dargestellt.

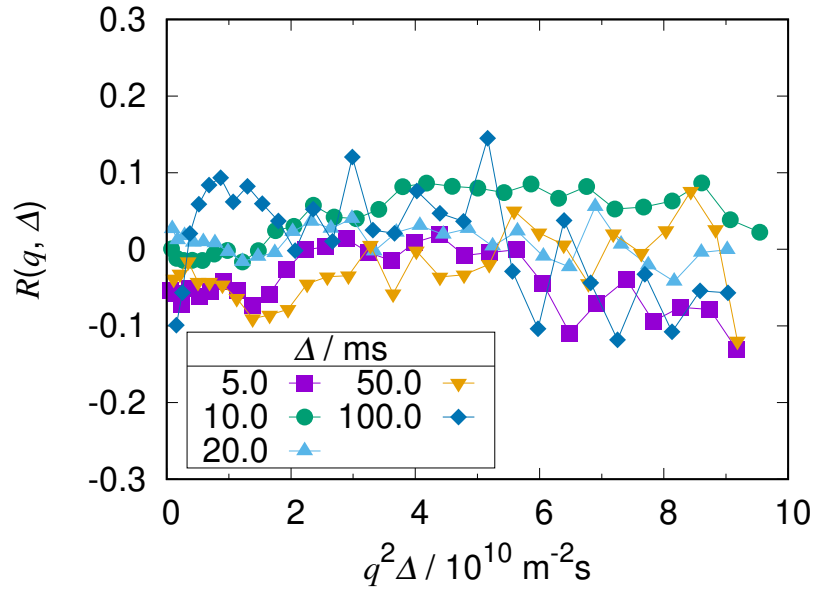
Die Anpassung nutzt sechs freie Parameter: die Diffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur Richtung der Kanäle,  $D_{\parallel}$  und  $D_{\perp}$ , die mittleren Aufenthaltszeiten in den jeweiligen Bereichen,  $\tau_a$  und  $\tau_b$ , die Anfangssignalintensität  $M_0$  und einen Parameter  $o$ , welcher benötigt wird, um das Rauschniveau in den Messungen zu berücksichtigen. Die Parameterwerte, welche sich aus dieser Anpassung ergeben, sind in Tabelle 6.2 zu finden. Weiterhin wurden die



**Abbildung 6.6:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in einer Schüttung von großen Al-FUM-Kristallen gemessen bei verschiedenen Beobachtungszeiten. Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung mit dem auf anisotrope Selbstdiffusion in einer Schüttung erweiterten Zweibereichsmodell dar (Gleichung 4.1 mit Gleichung 4.22).

aus den Relaxationsmessungen ermittelten intrakristallinen Relaxationszeiten (siehe Tabelle 5.2) und der mit dem Chapman-Enskog-Modell (Gleichung 3.10) berechnete Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser in Luft als feste Parameter in der Anpassung genutzt (siehe Abschnitt 6.2.2.1).

Die relativen Residuen zwischen dem auf anisotrope Selbstdiffusion erweiterten Zweibereichsmodell und den gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Im Gegensatz zu den in Abbildung 6.5 dargestellten Residuen des reinen anisotropen Modells ohne Austausch lassen sich in Abbildung 6.7 für alle Dämpfungskurven Abweichungen von weniger als 13 % zwischen dem Modell und den gemessenen Daten feststellen. Es ist an dieser Stelle hervorzuheben, dass in Abbildung 6.6 das Modell für den Austausch in einem Zweibereichssystem mit einem anisotropen und einem isotropen Bereich mit einem Fit an die Datenpunkte aller gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven angepasst wurde. Für die Auswertung der Spin-Echo-Dämpfungskurven mit dem Modell der anisotropen Diffusion in Abbildung 6.4 erfolgte hingegen



**Abbildung 6.7:** Relative Residuen (Gleichung 6.1) der gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven (siehe Abbildung 6.4) und des für anisotrope Selbstdiffusion in einer Schüttung erweiterten Zweibereichsmodells (Gleichung 4.1 mit Gleichung 4.22). Die Linien dienen der optischen Führung.

für jede Beobachtungszeit eine Anpassung des Modells der anisotropen Diffusion (Gleichung 4.17) auf die jeweilige Spin-Echo-Dämpfungskurve. Durch die entwickelte Methode kann also die Anzahl der freien Parameter für die Anpassung der Messwerte von 15 (drei freie Parameter für jede der fünf Spin-Echo-Dämpfungskurven) auf die genannten sechs freien Parameter reduziert werden. Gleichzeitig lassen sich mit dem erweiterten Zweibereichsmodell Werte für die mittleren Aufenthaltszeiten in den jeweiligen Bereichen ermitteln.

### 6.2.3 Diskussion der ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten

Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich zwischen den Diffusionskoeffizienten, welche mit dem Modell der anisotropen Diffusion in Schüttungen ermittelt wurden (Punkte), und den Diffusionskoeffizienten, welche sich unter der Berücksichtigung des Austauschs ergeben (durchgezogene Linien). Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Modelle bei kleinen Beobachtungszeiten übereinstimmen. Bei

$D_{\parallel}$	=	(6,0	$\pm$	0,4)	$\times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{\perp}$	=	(5,0	$\pm$	0,4)	$\times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\tau_a$	=	(54	$\pm$	3)	$\times 10^{-3} \text{ s}$
$\tau_b$	=	(0,59	$\pm$	0,05)	$\times 10^{-6} \text{ s}$
$M_0$	=	(1,11	$\pm$	0,02)	a.u.
$o$	=	(0,011	$\pm$	0,001)	a.u.

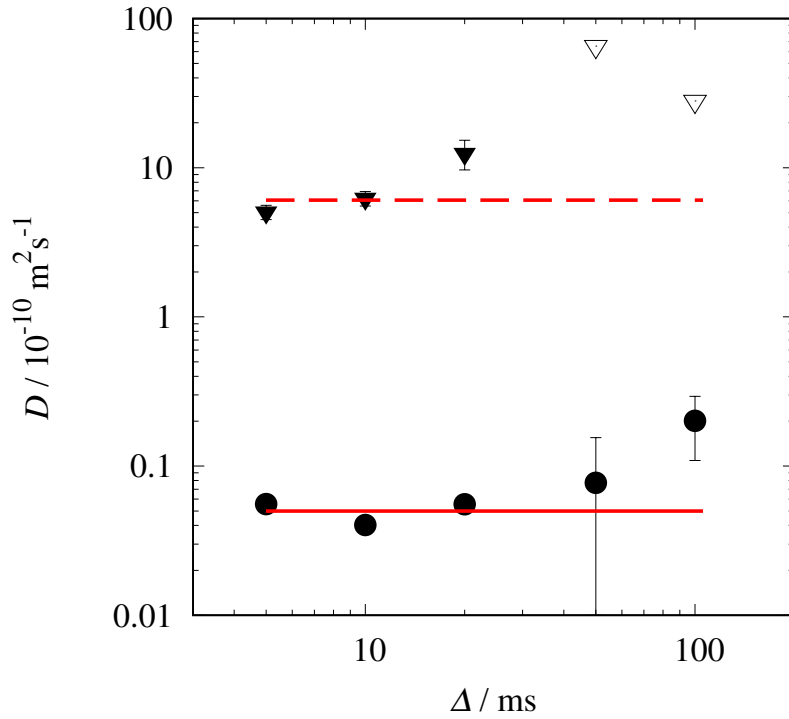
**Tabelle 6.2:** Ergebnisse der freien Parameter der Anpassung des erweiterten Zweibereichsmodells auf die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in Al-FUM.

größeren Beobachtungszeiten werden die Spin-Echo-Dämpfungskurven durch den Austausch zwischen dem interkristallinen und dem intrakristallinen Bereich beeinflusst und das Modell der anisotropen Diffusion in Schüttungen, welches diesen Austausch nicht berücksichtigt, liefert keine zuverlässigen Werte für die Diffusionskoeffizienten.

Der mit dem erweiterten Zweibereichsmodell ermittelte Selbstdiffusionskoeffizient entlang der Kanalrichtung  $D_{\parallel}$  nimmt einen Wert an, welcher in etwa einem Viertel des Selbstdiffusionskoeffizienten von reinem Wasser entspricht. Für die intrakristalline Selbstdiffusion in einem mikroporösen Wirtssystem ist dies ein relativ großer Wert, doch wurden auch in anderen mikroporösen Materialien, wie zum Beispiel in groß- und mittelporigen Zeolithen [8], vergleichbare intrakristalline Selbstdiffusionskoeffizienten für Wasser ermittelt.

Der Diffusionskoeffizient senkrecht zur Kanalrichtung  $D_{\perp}$  ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient  $D_{\parallel}$  entlang der Kanäle. Die Bewegung der Moleküle von einem Kanal zu einem benachbarten Kanal ist also relativ langsam, findet aber statt. Als möglicher Diffusionsweg für die Wassermoleküle zwischen den Kanälen kommen die Fenster zwischen den Fumarationen der Kanalwände oder Fehlstellen im Kristallgitter in Frage.

Das erweiterte Zweibereichsmodell ermöglicht die Beschreibung der Spin-Echo-Dämpfungskurven für alle Beobachtungszeiten und liefert konsistente Werte für die Komponenten des Diffusionstensors und für die mittleren Aufenthaltszeiten von Wasser im Al-FUM. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden in [29] veröffentlicht.



**Abbildung 6.8:** Vergleich zwischen den mit dem Modell der anisotropen Selbstdiffusion in Schüttungen ermittelten Diffusionskoeffizienten entlang der Kanalrichtung (schwarze Dreiecke) und senkrecht zur Kanalrichtung (schwarze Kreise) und den auf anisotrope Diffusion erweitertem Zweibereichsmodell ermittelten Diffusionskoeffizienten entlang der Kanalrichtung (gestrichelte rote Linie) und senkrecht zur Kanalrichtung (durchgezogene rote Linie). Leere Symbole repräsentieren Fitparameter, deren Fehlerwert vergleichbar oder größer als der Wert des Fitparameters sind.

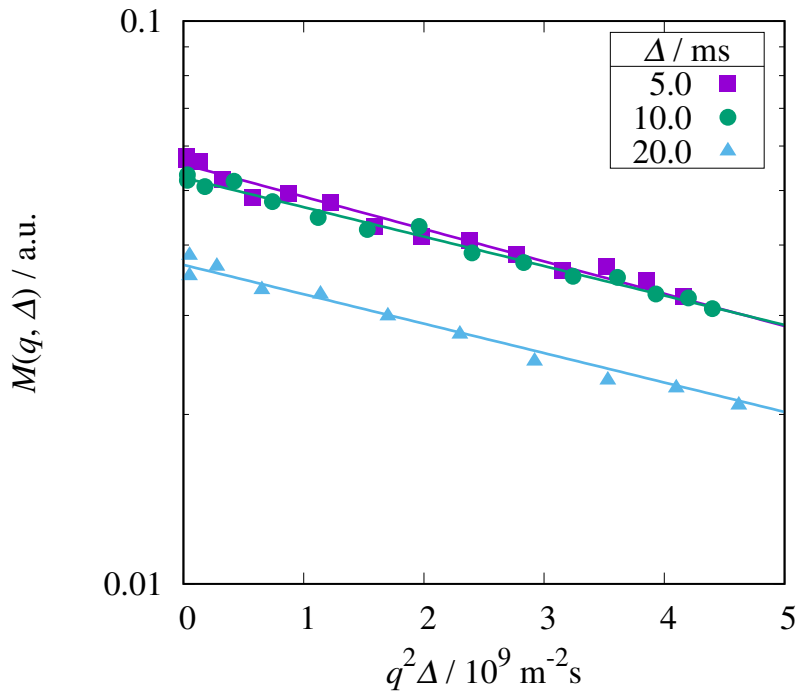
### 6.3 Selbstdiffusion in einer Schicht von Al-FUM-Kristallen

Abbildung 6.9 zeigt die Spin-Echo-Dämpfungskurven, welche für Wassermoleküle in der binderbasierten Schicht aus Al-FUM-Kristallen gemessen wurden. Wie bereits in Abschnitt 5.4.4 diskutiert, wurden aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses die Spin-Echo-Dämpfungskurven nur bei geringen Werten von  $q^2\Delta$  ermittelt. Die Dämpfungskurven wurden jeweils mit einem monoexponentiellen Fit angepasst, welcher die ermittelten Daten gut beschreibt. Da bei den kleinen Kristallen der Schicht mit kurzen mittleren Aufenthaltszeiten und somit mit einer Vielzahl von Austauschen während der Beobachtungszeit

zu rechnen ist, ergibt sich hierbei nach Gleichung 4.24 der über beide Bereiche durch den schnellen Austausch (siehe Abschnitt 4.2.3) gemittelte Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{ex}} = p_a \text{Tr}(\mathbf{D}_a) + p_b D_b. \quad (6.4)$$

Die sich aus den Fits ergebenden Werte für  $D_{\text{ex}}$  sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Im Rahmen der Messungenauigkeit stimmen die Werte für alle drei Beobachtungszeiten miteinander überein.



**Abbildung 6.9:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in einer dünnen, binderbasierten Schicht von kleinen Al-FUM-Kristallen. Die durchgezogenen Linien stellen monoexponentielle Anpassungen der jeweiligen Dämpfungskurve dar.

$\Delta / \text{ms}$	$M_0 / \text{a.u.}$	$D_{\text{ex}} / 10^{-10} \text{m}^2\text{s}^{-1}$
5,0	0,056 $\pm$ 0,001	1,32 $\pm$ 0,07
10,0	0,053 $\pm$ 0,001	1,21 $\pm$ 0,04
20,0	0,037 $\pm$ 0,001	1,20 $\pm$ 0,05

**Tabelle 6.3:** Parameter der monoexponentiellen Anpassung der in Abbildung 6.9 dargestellten Spin-Echo-Dämpfungskurven.



Es ist davon auszugehen, dass für die kleinen Kristalle aufgrund der großen Moleküldichte im intrakristallinen Bereich  $p_a \approx 1$  gilt. Weiterhin sollte sowohl  $p_b$  als auch  $D_b$  im Vergleich zu den großen Kristallen reduziert sein, da in der Schicht Teile dieses interkristallinen Raums durch den Binder gefüllt sind, wodurch das interkristalline Volumen und die mittlere freie Weglänge im intrakristallinen Raum verringert werden. Für den Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Wasser in der binderbasierten Schicht mit den in Abschnitt 6.2 dargestellten Ergebnissen für die Diffusion von Wasser in den großen Al-FUM-Kristallen sollen unter Berücksichtigung von Gleichung 6.4 zwei Fälle betrachtet werden:

1. Die Diffusion der Wassermoleküle in der die Kristalle umgebenden Gasphase ist durch die Verringerung von  $p_b$  und  $D_b$  vernachlässigbar. In diesem Fall stimmt der gemessene mittlere Diffusionskoeffizient  $D_{\text{ex}}$  mit dem über alle Richtungen gemittelten intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten  $\bar{D}$  überein. In den großen Kristallen ergibt sich mit der im vorherigen Abschnitt dargestellten Auswertung ein gemittelter Selbstdiffusionskoeffizient von  $\bar{D} = (2,0 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Die Abweichung zwischen diesem Wert und den in Tabelle 6.3 gezeigten Werten kann durch die Unterschiede in der Syntheseroutine der jeweiligen Al-FUM-Kristalle erklärt werden.

2. Die kleinen Kristalle der Al-FUM-Schicht führen dazu, dass die Diffusion der Wassermoleküle im intrakristallinen Bereich durch eine Behinderung an der Kristalloberfläche stark beeinflusst wird. In diesem Fall kann der intrakristalline Transport für den Diffusionsprozess vernachlässigbar sein und es kommt zur sogenannten *long-range*-Diffusion (siehe Abschnitt 4.3.3), bei welcher der über alle Austausch gemittelte Diffusionskoeffizient durch

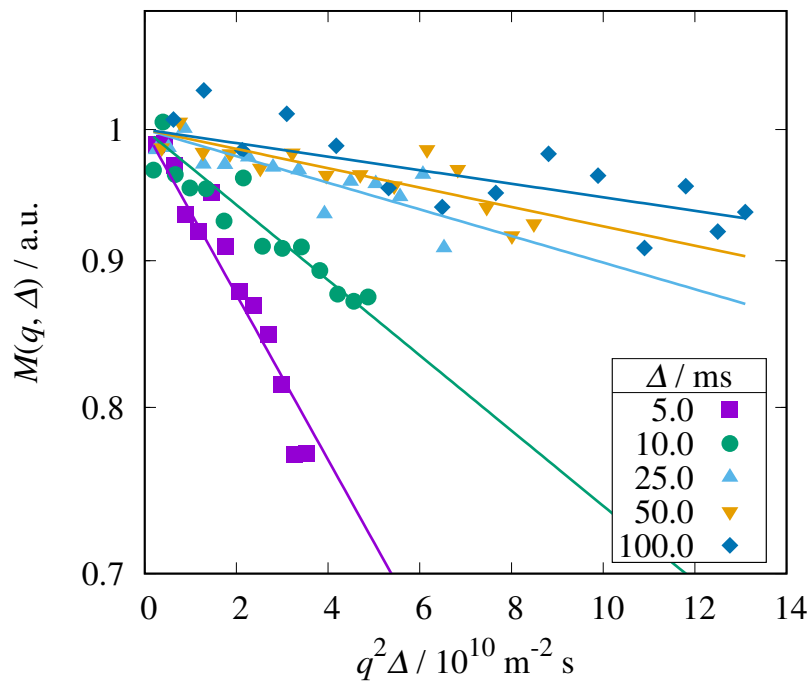
$$D_{\text{ex}} = p_b D_b \tag{6.5}$$

gegeben ist.

Weitere Rückschlüsse über den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten lassen die hier dargestellten Messungen nicht zu. Der ermittelte mittlere Diffusionskoeffizient  $D_{\text{ex}}$  kann trotzdem verwendet werden, um die Selbstdiffusion in einer Schicht von Al-FUM-Kristallen zu beschreiben und stellt ein anwendungsnahe Messergebnis dar. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden ebenfalls in [29] veröffentlicht.

## 6.4 Selbstdiffusion in CAU-10-H

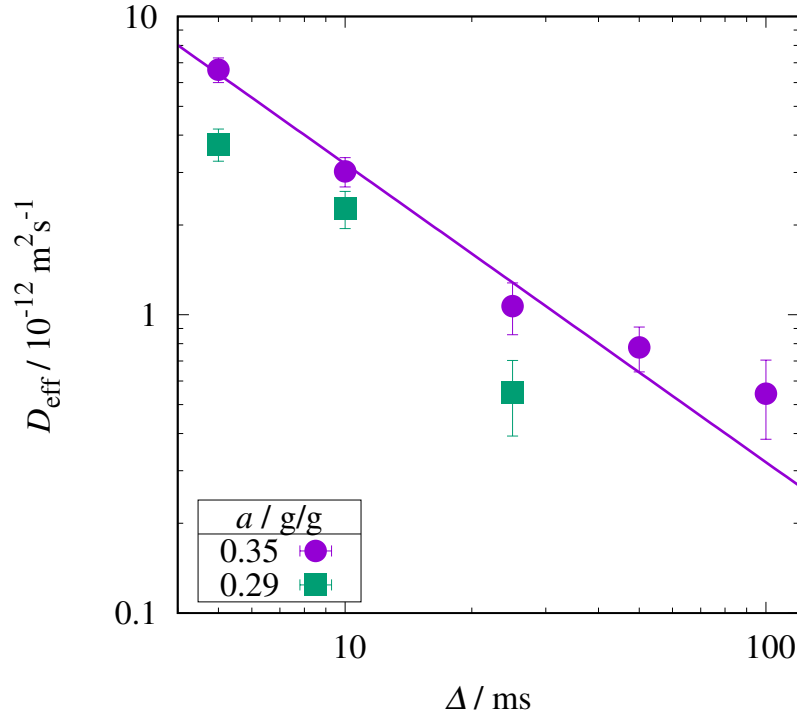
Abbildung 6.10 stellt die für verschiedene Beobachtungszeiten gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in CAU-10-H bei einer Beladung von  $a = 0,35 \text{ g/g}$  und Raumtemperatur dar. Aufgrund der kurzen transversalen Relaxationszeiten (siehe Tabelle 5.2) weisen die aufgenommenen Spin-Echos ein relativ niedriges Signal-Rausch-Verhältnis auf.



**Abbildung 6.10:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in CAU-10-H bei Raumtemperatur bei einer Beladung von  $a = 0,35 \text{ g/g}$ . Die durchgezogenen Linien stellen einen monoexponentiellen Fit dar.

Wie in Abbildung 6.10 gezeigt, können die Spin-Echo-Dämpfungskurven mit monoexponentiellen Fits angepasst werden. Durch das geringe Signal-Rausch-Verhältnis der Spin-Echos kommt es zu relativ großen Abweichungen zwischen den einzelnen Messpunkten und den monoexponentiellen Funktionen. Der effektive Selbstdiffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$ , welcher sich aus der Anpassung ergibt, ist in Abbildung 6.11 als Funktion der Beobachtungszeit dargestellt. Weiterhin sind die effektiven Diffusionskoeffizienten, welche ebenfalls durch monoexponentielle Fits aus den Spin-Echo-Dämpfungskurven bei einer Beladung von

$a = 0,30 \text{ g/g}$  bei Raumtemperatur ermittelt wurden, gezeigt. Die Diffusionskoeffizienten sinken mit steigender Beobachtungszeit, woraus sich schlussfolgern lässt, dass die adsorbierten Wassermoleküle im intrakristallinen Bereich behinderte Diffusion erfahren.



**Abbildung 6.11:** Effektiver Diffusionskoeffizient von Wasser in CAU-10-H bei Beladungen von  $0,35 \text{ g/g}$  (lila Kreise) und  $0,29 \text{ g/g}$  (grüne Vierecke) dargestellt als Funktion der Beobachtungszeit. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit mit Gleichung 6.6 bzw. mit Gleichung 6.7 dar.

Insbesondere die effektiven Diffusionskoeffizienten bei großen Beobachtungszeiten weisen eine relativ große Messunsicherheit auf. Diese ist vor allem dadurch bedingt, dass die Spin-Echos bei diesen Beobachtungszeiten nur um etwa 10 % gedämpft werden konnten. Messungen bei größeren Werten von  $q^2 \Delta$  waren nicht möglich, da hierzu die Gradientendauer weiter hätte erhöht werden müssen, was zu einer Verlängerung des Zeitparameters  $\tau$  und somit einer weiteren Verringerung des NMR-Signals durch Relaxation geführt hätte.

Bei der Interpretation der effektiven Diffusionskoeffizienten muss neben dem Einfluss der behinderten Diffusion auch die anisotrope Struktur des CAU-10-H berücksichtigt werden. Dazu werden zwei Fälle betrachtet:

1. Da die Fenster zwischen den Isophthalat-Linkern mit  $3,6 \text{ \AA}$  relativ groß sind [32], ist es nicht auszuschließen, dass die Diffusionskoeffizienten entlang und senkrecht zu den Kanälen vergleichbar sind. In diesem Fall ergibt sich eine näherungsweise isotrope Selbstdiffusion im Inneren der Kristalle. Durch die Näherung der Kristalloberflächen als Kugeln mit einem mittleren Radius  $R$  folgt für die Asymptote des effektiven Diffusionskoeffizienten (siehe Abschnitt 4.3.1)

$$D_{\text{eff}}(\Delta) = \frac{R^2}{5\Delta}. \quad (6.6)$$

Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.11 stellt diesen Verlauf dar. Der Fit liefert hierbei einen mittleren Kristallradius von  $R = (0,41 \pm 0,02) \text{ \mu m}$ .

2. Sind die Diffusionskoeffizienten senkrecht zu der Kanalrichtung vernachlässigbar klein, so kann der durch die monoexponentiellen Anpassungen ermittelte effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  mit

$$D_{\parallel, \text{eff}}(\Delta) = 3D_{\text{eff}}(\Delta) \quad (6.7)$$

in den effektiven Diffusionskoeffizienten entlang der Kanalrichtung  $D_{\parallel, \text{eff}}$  umgerechnet werden. Die Diffusion in den Kanälen wird zusätzlich an der Kristalloberfläche behindert. Als Asymptote des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\parallel, \text{eff}}$  ergibt sich in diesem Fall analog zur Diffusion zwischen zwei Platten mit Abstand  $L$  [8]

$$D_{\parallel, \text{eff}}(\Delta) = \frac{L^2}{12\Delta}. \quad (6.8)$$

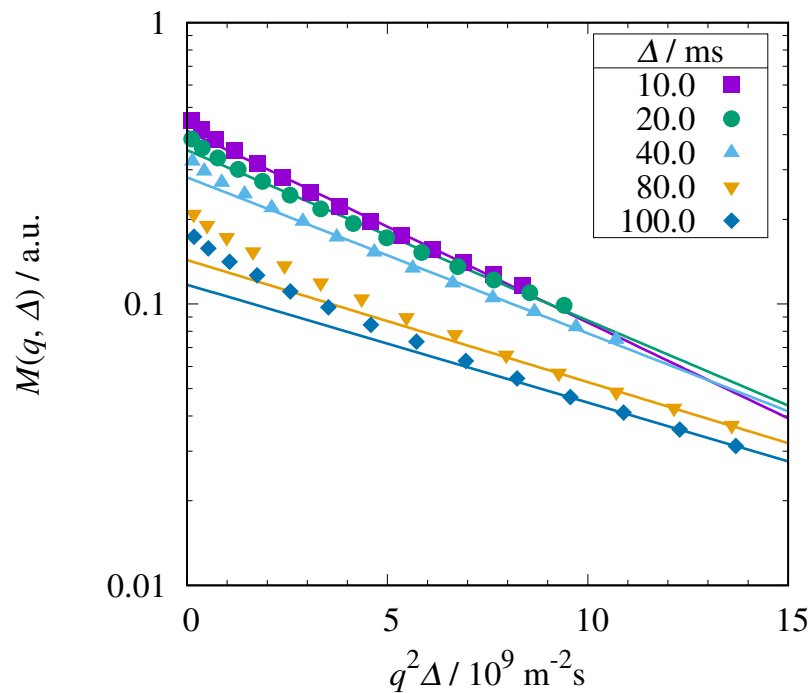
Der Abstand  $L$  ist hierbei mit der Kristallgröße entlang der Kanalrichtung vergleichbar. Durch den als durchgezogene Linie in Abbildung 6.11 dargestellten Fit ergibt sich hier  $L = (1,09 \pm 0,03) \text{ \mu m}$ .

In beiden Fällen stimmen die ermittelten Kristallgrößen in etwa mit den Dimensionen der CAU-10-H-Kristalle von  $1 \text{ \mu m}$  bis  $2 \text{ \mu m}$  überein (siehe Abbildung 5.3). Für den intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in CAU-10-H bei einer Beladung von  $a = 0,35 \text{ g/g}$  lässt sich durch die gezeigten PFG NMR-Messungen nur das untere Limit  $D = \frac{\text{Tr}(\mathbf{D})}{3} > 7 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  finden. Der effektive Diffusionskoeffizient bei einer Beladung von  $a = 0,29 \text{ g/g}$  ist für alle Beobachtungszeiten kleiner als der für  $a = 0,35 \text{ g/g}$  ermittelte effektive Diffusionskoeffizient. Dies kann als Indiz interpretiert werden, dass der intrakristalline Diffusionskoeffizient mit sinkender Beladung abnimmt. Weitere Aussagen über die Elemente des intrakristallinen Diffusionstensors sind

mit den durchgeführten Untersuchungen nicht möglich. Hierzu müssten PFG NMR-Messungen an größeren CAU-10-H-Kristallen vorgenommen werden.

## 6.5 Selbstdiffusion in MIL-100(Al)

### 6.5.1 Auswertung über den Anstieg bei großen Werten von $q^2\Delta$



**Abbildung 6.12:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in MIL-100(Al) bei einer Beladung von 0,55 g/g und Raumtemperatur für verschiedene Beobachtungszeiten. Die durchgezogenen Linien stellen einen monoexponentiellen Fit bei hohen Werten von  $q^2\Delta$  dar.

Abbildung 6.12 zeigt die bei 298 K aufgenommenen Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in MIL-100(Al). Die Dämpfungskurven weichen deutlich von dem für ein isotropes Porensystem zu erwartenden monoexponentiellen Verhalten ab. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Spin-Echo-Dämpfungskurven durch einen Austausch zwischen den adsorbierten Wassermolekülen und den Wassermolekülen in der Gasphase beeinflusst werden. Deshalb wurden in

$\Delta$ / ms	$M_0$ / a.u.	$D_{\text{eff}}$ / ms
10,0	0,412 $\pm$ 0,005	1,57 $\pm$ 0,03
20,0	0,352 $\pm$ 0,004	1,39 $\pm$ 0,03
40,0	0,282 $\pm$ 0,004	1,28 $\pm$ 0,03
80,0	0,143 $\pm$ 0,003	1,00 $\pm$ 0,02
100,0	0,117 $\pm$ 0,001	0,96 $\pm$ 0,01

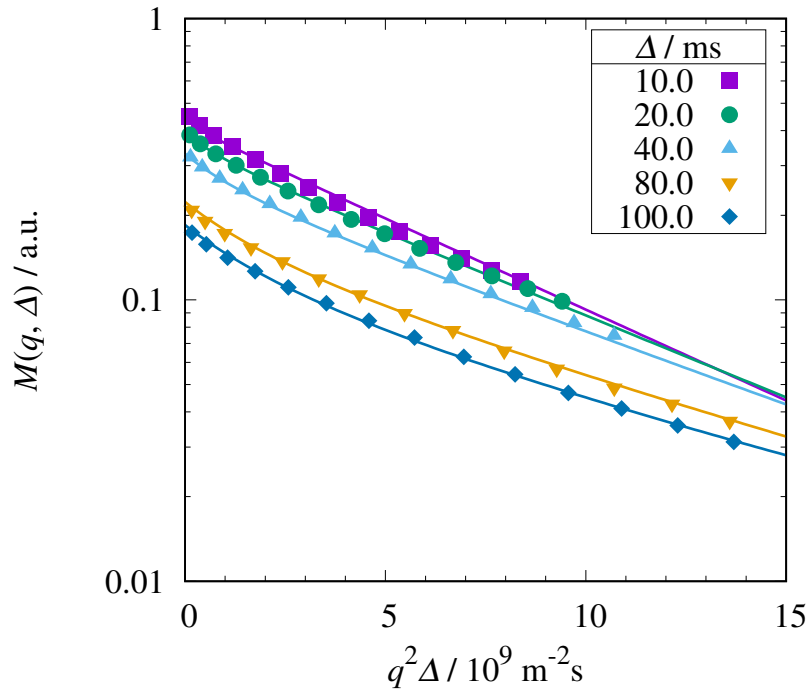
**Tabelle 6.4:** Anpassungsparameter des monoexponentiellen Fits der in Abbildung 6.12 dargestellten Spin-Echo-Dämpfungskurven bei hohen Werten von  $q^2\Delta$ . Die sich aus der Anpassung ergebenden Diffusionskoeffizienten stellen den effektiven intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in MIL-100(Al) dar.

Abbildung 6.12 die Dämpfungskurven bei großen Werten von  $q^2\Delta$  monoexponentiell angepasst, um, wie in Abschnitt 4.3.3 erläutert, den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Wie in Tabelle 6.4 zu sehen ist, sinken die sich ergebenden Diffusionskoeffizienten hierbei mit steigender Beobachtungszeit. Dies ist charakteristisch für die Diffusion in begrenzten Domänen, in welchen die Kristalloberfläche eine Diffusionsbarriere darstellt (siehe Abschnitt 4.3.1).

Analog können die PFG NMR-Daten, welche für Wasser im MIL-100(Al) bei geringeren Beladungen bzw. bei höheren Temperaturen gemessen wurden, über einen monoexponentiellen Fit bei großen Werten von  $q^2\Delta$  ausgewertet werden. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in [41] veröffentlicht. Im Folgenden fokussiert sich die vorliegende Arbeit auf die Auswertung der selben Daten mit Hilfe des erweiterten Zweibereichsmodells.

### 6.5.2 Auswertung mit dem erweiterten Zweibereichsmodell

Für die Diffusion und die Relaxation von Wasser in der die MIL-100(Al) umgebenden Gasphase gelten analoge Betrachtungen, wie sie in Abschnitt 6.2.2.1 für Wasser in der die Al-FUM-Kristalle umgebenden Gasphase dargestellt wurden. Somit kann der Diffusionskoeffizient von Wasser in der die porösen Kristalle umgebenden Gasphase mit Gleichung 3.10 berechnet und die  $^1\text{H}$ -Relaxation der Wassermoleküle in der Gasphase vernachlässigt werden.



**Abbildung 6.13:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser in MIL-100(Al) gemessen bei einer Temperatur von 25 °C und einer Beladung von 0,60 g/g für verschiedene Beobachtungszeiten. Die Daten wurden mit dem für behinderte Diffusion erweiterten Zweibereichsmodell (siehe Abschnitt 4.3.2) angepasst.

In Abbildung 6.13 wurde der in Abbildung 6.12 bereits gezeigte Datensatz mit dem Zweibereichsmodell für behinderte intrakristalline Diffusion, welches in Abschnitt 4.3.2 beschrieben wurde, angepasst. Die freien Parameter des Fits sind der intrakristalline Diffusionskoeffizient  $D_a$ , die mittleren Aufenthaltszeiten  $\tau_a$  und  $\tau_b$ , die Anfangsmagnetisierung  $M_0$ , der mittlere Domänenradius  $R$  und ein Parameter  $o$ , welcher benötigt wird, um das Rauschniveau in den Messungen zu berücksichtigen. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell beschreibt die gemessenen Spin-Echo-Dämpfungskurven sehr gut. Alle Dämpfungskurven, die in Abbildung 6.13 dargestellt sind, wurden mit einem einzelnen Fit angepasst.

Die Spin-Echo-Dämpfungskurven, welche sich bei anderen Beladungen und Temperaturen ergaben, wurden ebenfalls mit dem erweiterten Zweibereichsmodell angepasst. Die sich ergebenden Darstellungen der angepassten Spin-Echo-Dämpfungskurven sind im Anhang dieser Arbeit zu finden (Abbildung A.1

bis Abbildung A.12). Bei hohen Temperaturen und Beladungen ergeben sich mittlere intrakristalline Aufenthaltszeiten, welche kleiner als 30 ms sind. Wie in Abschnitt 4.4.3 dargestellt wurde, würde hier die numerische Näherung der Spin-Echo-Dämpfungskurven für hohe Beobachtungszeiten nur eine sehr ungenaue Näherung liefern. Deshalb wurde die Anpassung nur für kürzere Beobachtungszeiten durchgeführt, um sicherzustellen, dass  $\tau_a/\Delta < 4,0$  gilt. Die in Abbildung 6.13 und in den Abbildungen A.1 bis A.12 dargestellten Spin-Echo-Dämpfungskurven werden durch das erweiterte Zweibereichsmodell mit behinderter isotroper Diffusion in der intrakristallinen Phase sehr gut wiedergegeben. In Tabelle 6.5 sind die sich aus den Fits bei den jeweiligen Beladungen und Temperaturen ergebenden Parameter dargestellt.

$a / \text{g/g}$	$T / \text{K}$	$D_a / 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\tau_a / \text{ms}$	$\tau_b / \mu\text{s}$	$R / \mu\text{m}$	$M_0 / \text{a.u.}$	$o / 10^{-3} \text{a.u.}$
0,60	298	$1,66 \pm 0,03$	$163 \pm 22$	$1,1 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,4$	$0,59 \pm 0,01$	$12 \pm 4$
0,60	311	$2,23 \pm 0,01$	$139 \pm 37$	$1,2 \pm 0,5$	$15 \pm 5$	$0,56 \pm 0,01$	$7 \pm 2$
0,60	323	$2,9 \pm 0,2$	$10 \pm 4$	$0,01 \pm 0,03$	$6 \pm 3$	$0,55 \pm 0,01$	$14 \pm 1$
0,60	335	$3,9 \pm 0,5$	$6,4 \pm 1,4$	$0,01 \pm 0,03$	$4,3 \pm 0,2$	$0,49 \pm 0,02$	$12 \pm 1$
0,32	298	$1,28 \pm 0,05$	$170 \pm 30$	$0,48 \pm 0,14$	$7,1 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,01$	$4 \pm 1$
0,32	311	$2,33 \pm 0,11$	$27 \pm 3$	$0,18 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,3$
0,32	323	$2,5 \pm 0,2$	$23 \pm 3$	$0,34 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,4$	$0,26 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,3$
0,32	335	$1,9 \pm 1,2$	$6 \pm 3$	$0,11 \pm 0,04$	$3 \pm 2$	$0,28 \pm 0,01$	$9,1 \pm 0,5$
0,17	298	$0,39 \pm 0,05$	$220 \pm 40$	$8,0 \pm 5$	—	$0,20 \pm 0,01$	$3 \pm 1$
0,17	311	$0,21 \pm 0,07$	$130 \pm 40$	$0,7 \pm 0,4$	—	$0,16 \pm 0,01$	$8 \pm 1$
0,17	323	$0,35 \pm 0,10$	$77 \pm 8$	$300 \pm 70$	—	$0,27 \pm 0,01$	$6,0 \pm 0,6$
0,17	335	$0,29 \pm 0,10$	$120 \pm 60$	$0,6 \pm 0,5$	—	$0,15 \pm 0,01$	$4 \pm 2$
0,12	298	$0,18 \pm 0,12$	—	—	—	$0,13 \pm 0,01$	$6,3 \pm 0,4$

**Tabelle 6.5:** Parameter der Anpassung des auf behinderte Diffusion erweiterten Zweibereichsmodells auf die Spin-Echo-Dämpfungskurven (Siehe Abbildung 6.13 und Abbildung A.1 bis Abbildung A.12).

Mit dem erweiterten Zweibereichsmodell konnten bei allen Beladungen und Temperaturen Werte für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten  $D_a$ , die Signalintensität  $M_0$  und das Rauschniveau  $o$  ermittelt werden. Bei hohen Beladungen ergeben sich außerdem belastbare Werte für den mittleren Radius  $R$  der die Diffusion behindernden Oberfläche. Bei Beladungen von  $a = 0,17 \text{ g/g}$  und  $a = 0,12 \text{ g/g}$  ergeben sich für diesen Radius hingegen Werte, welche kleiner als die jeweilige Messunsicherheit sind. Dies ist dadurch begründet, dass durch den geringeren Diffusionskoeffizienten sich niedrige Werte von  $\frac{D_0 \Delta}{R^2}$  er-



geben und die Behinderung an der Barriere einen geringen Einfluss auf den effektiven Diffusionskoeffizienten hat (siehe Abbildung 4.2).

Für die mittleren Aufenthaltszeiten  $\tau_a$  und  $\tau_b$  konnten unter allen Messbedingungen außer bei einer Beladung von  $a = 0,12 \text{ g/g}$  Werte ermittelt werden. Bei dieser niedrigen Beladung ergibt sich ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis, wodurch alle Parameter der Anpassung mit relativ großen Messunsicherheiten belastet sind. Weiterhin legen die Messungen der anderen Beladungen bei  $25^\circ\text{C}$  nahe, dass die mittlere intrakristalline Aufenthaltszeit  $\tau_a$  mit sinkender Beladung steigt. Somit hat der Austausch bei  $a = 0,12 \text{ g/g}$  evtl. keinen großen Einfluss auf die Spin-Echo-Dämpfungskurven.

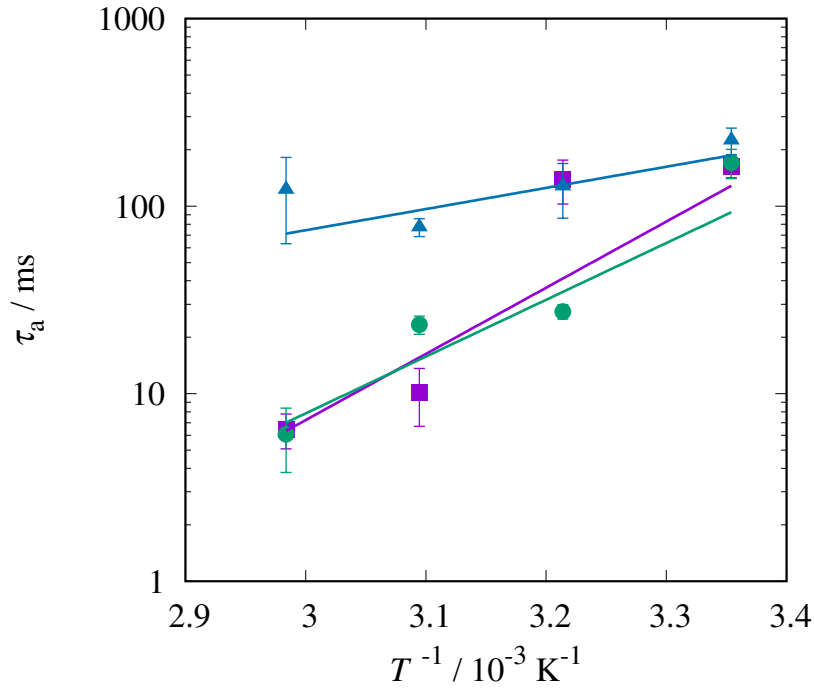
Für den Parameter  $R$ , welcher dem Radius der die Diffusion behindernden Oberfläche entspricht, ergeben sich Werte zwischen  $3 \mu\text{m}$  und  $15 \mu\text{m}$ . Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Kristallgrößen (siehe Abbildung 5.4 links) bzw. die Größe der Konglomerate (siehe Abbildung 5.4 rechts).

Da die  $^1\text{H}$ -NMR-Signalintensität  $M_0$  proportional zur Gesamtzahl der Wassermoleküle ist (siehe Gleichung 3.14), kann  $M_0$  auch mit der Beladung der porösen Kristalle korreliert werden. Eine entsprechende Abbildung, in welcher  $M_0$  bei Raumtemperatur als Funktion der Beladung  $a$  dargestellt ist, ist im Anhang zu finden (Abbildung A.13). Im Rahmen der Messunsicherheit der Signalintensitäten und der Relaxationszeiten, welche die für  $M_0$  ermittelten Werte maßgeblich beeinflussen, ist die Signalintensität wie erwartet linear von der Beladung der Proben abhängig.

Abbildung 6.14 stellt die mittlere intrakristalline Aufenthaltszeit für die verschiedenen Beladungen als Funktion der inversen Temperatur dar. Die mittleren Aufenthaltszeiten sinken mit steigender Temperatur. Die Daten wurden mit einer Arrheniusfunktion

$$\tau_a(T) = \tau_\infty \exp \left\{ \frac{E_A}{RT} \right\} \quad (6.9)$$

angepasst. Für den Fall, dass der Austausch zwischen den adsorbierten Wassermolekülen und den Wassermolekülen in der Gasphase ein thermisch aktivierter Prozess ist und nicht wesentlich durch Kristalldefekte beeinflusst wird oder diffusionslimitiert ist, ergibt sich hierbei die Aktivierungsenergie des Austauschs, welche der Adsorptionswärme entspricht. Es ergeben sich Werte von



**Abbildung 6.14:** Mittlere intrakristalline Aufenthaltszeit von Wasser im MIL-100(Al) bei Beladungen von  $a = 0,60 \text{ g/g}$  (lila Vierecke),  $a = 0,32 \text{ g/g}$  (grüne Kreise) und  $a = 0,17 \text{ g/g}$  (blaue Dreiecke), dargestellt als Funktion der inversen Temperatur. Die mittleren Aufenthaltszeiten wurden für die jeweiligen Beladungen mit einer Arrheniusfunktion angepasst (durchgezogene Linien).

$E_A = (68 \pm 18) \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A = (58 \pm 17) \text{ kJ/mol}$  und  $E_A = (22 \pm 13) \text{ kJ/mol}$  für die Beladungen von  $a = 0,60 \text{ g/g}$ ,  $a = 0,32 \text{ g/g}$  und  $a = 0,17 \text{ g/g}$ . Für die beiden höheren Beladungen stimmt dieser Wert im Rahmen der Messunsicherheit mit der isosteren Adsorptionswärme aus [41] von  $46 \text{ kJ/mol}$  (gemessen) bzw.  $54 \text{ kJ/mol}$  (simuliert) überein. Die deutlich kleinere Aktivierungsenergie bei der Beladung von  $a = 0,17 \text{ g/g}$  kann mit dem geringeren Diffusionskoeffizienten bei dieser Beladung erklärt werden, welcher dafür sorgt, dass der Austausch hier durch die intrakristalline Diffusion limitiert ist.

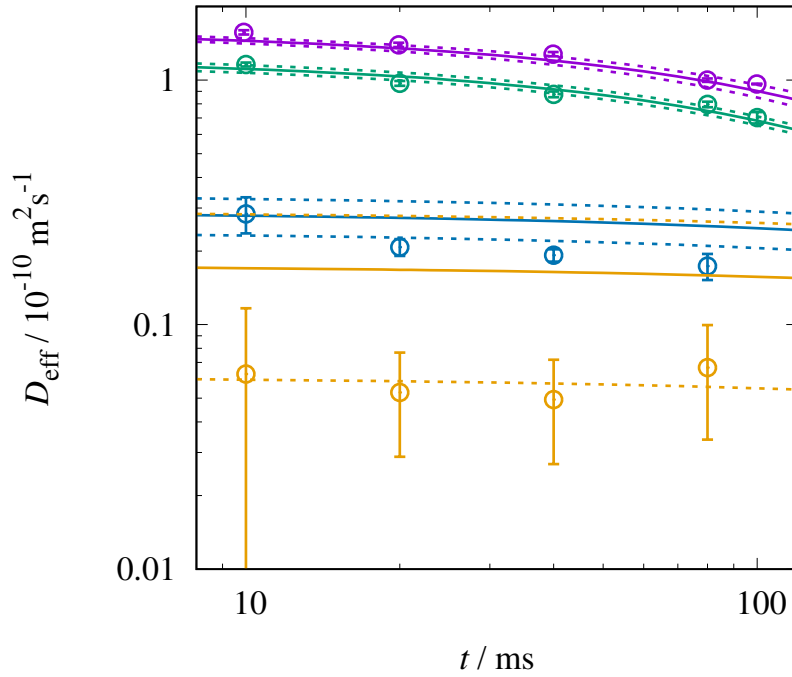
### 6.5.3 Vergleich der beiden Auswertungsmethoden und Diskussion der Ergebnisse

Mit den im vorherigen Abschnitt mit dem erweiterten Zweibereichsmodell ermittelten Werten für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten  $D_a$ , für die mittlere intrakristalline Aufenthaltszeit  $\tau_a$  und für den Domänenradius  $R$  lässt sich aus der Näherung für kleine Werte von  $q$  (Gleichung 4.28) und der Gleichung für die Spin-Echo-Dämpfungskurve im Inneren einer kugelförmigen Oberfläche (Gleichung 4.25) der effektive Diffusionskoeffizient bestimmen. Dieser ist in Abbildung 6.15 für die Untersuchungen bei Raumtemperatur als Funktion der Zeit dargestellt (durchgezogene Linie) und wird mit den effektiven Diffusionskoeffizienten, welche in [41] mit Hilfe von monoexponentiellen Fits bei großen Werten von  $q^2\Delta$  für jede Beobachtungszeit  $\Delta$  ermittelt wurden, verglichen (siehe Abschnitt 6.5.1).

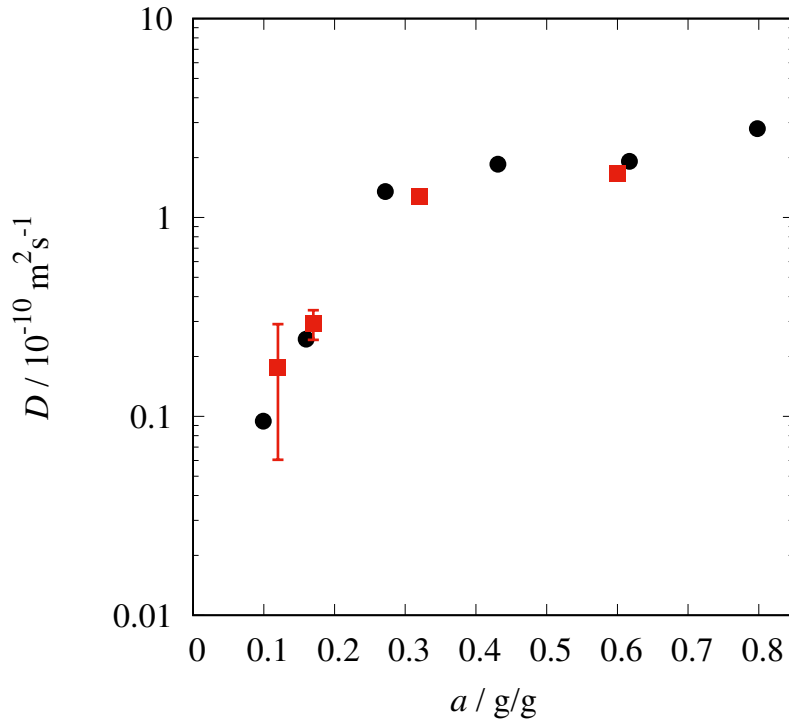
Beide Methoden stimmen bei großen Beladungen sehr gut miteinander überein. Bei den Beladungen von  $a = 0,17 \text{ g/g}$  und  $a = 0,12 \text{ g/g}$  sind Abweichungen zwischen den beiden Auswertungsmethoden zu erkennen, welche jedoch größtenteils im Rahmen der hohen Messunsicherheit der Fitparameter liegen. Die Messungen bei diesen Beladungen weisen durch die geringen Beladungen und durch die kurzen Relaxationszeiten ein relativ niedriges Signal-Rausch-Verhältnis auf, wodurch sich große Messunsicherheiten bei allen Fitparametern ergeben.

Abbildung 6.16 vergleicht den mit dem erweiterten Zweibereichsmodell ermittelten intrakristallinen Diffusionskoeffizienten mit Werten, welche in [41] durch moleküldynamische Simulationen ermittelt wurden. Es ist eine deutliche Übereinstimmung zwischen den mittels PFG NMR gemessenen Werten und den Simulationen zu erkennen. Insbesondere zeigen beide Methoden ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit steigender Beladung.

In Abbildung 6.17 sind die intrakristallinen Diffusionskoeffizienten als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Der intrakristalline Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Daten wurden für die jeweiligen Beladungen mit der Arrheniusgleichung (Gleichung 3.13) angepasst. Bei einer Beladung von  $0,60 \text{ g/g}$  ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $E_A = (18 \pm 1) \text{ kJ/mol}$  und für den präexponentiellen Faktor ein Wert von  $D_\infty =$



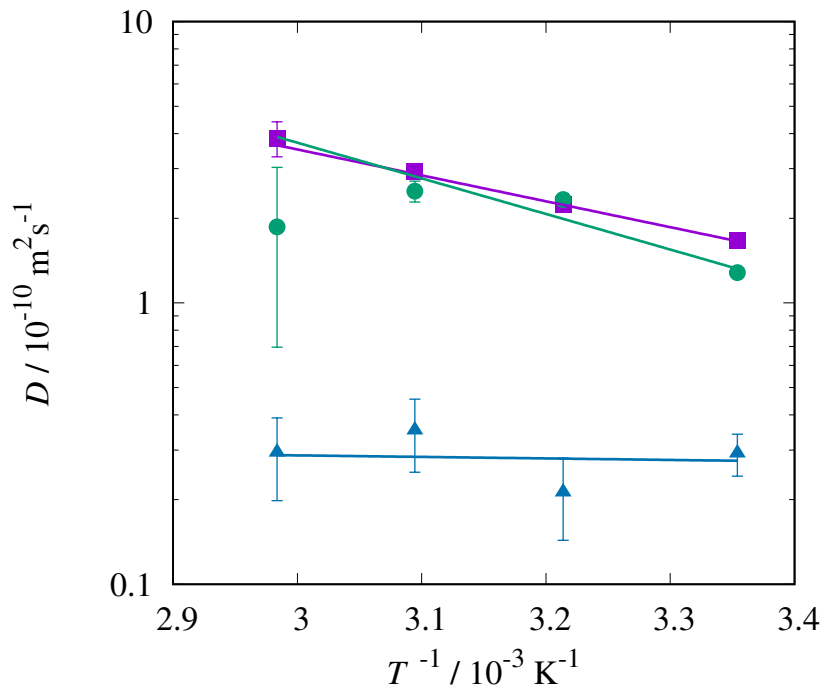
**Abbildung 6.15:** Effektiver intrakristalliner Diffusionskoeffizient von Wasser im MIL-100(Al) bei verschiedenen Beladungen (lila:  $a = 0,60$  g/g, grün:  $a = 0,32$  g/g, blau:  $a = 0,17$  g/g und orange:  $a = 0,12$  g/g) dargestellt als eine Funktion der Zeit. Die leeren Kreise repräsentieren die Werte, welche mit monoexponentiellen Fits bei hohen  $q^2\Delta$  Werten ermittelt wurden (siehe Abbildung 6.12). Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus Anpassungsparametern (siehe Tabelle 6.5) des erweiterten Zweibereichsmodells mit Gleichung 4.28 und 4.25. Die gestrichelten Linien stellen die Unsicherheiten, welche sich aus der Auswertung mit dem erweiterten Zweibereichsmodell ergeben, dar.



**Abbildung 6.16:** Intrakristalliner Diffusionskoeffizient dargestellt als Funktion der Beladung. Die roten Vierecke repräsentieren die sich aus dem erweiterten Zweibereichsmodell ergebenden Werte, während mit moleküldynamischen Simulationen ermittelte Werte aus [41] durch schwarze Kreise dargestellt werden.

$(2,0 \pm 0,4) 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses ändert sich für die Beladung von 0,32 g/g im Rahmen der Messunsicherheit nicht, hier wurde ein Wert von  $E_A = (24 \pm 7) \text{ kJ/mol}$  ermittelt. Für den präexponentiellen Faktor bei dieser Beladung ergibt sich ein Wert, welcher kleiner als die zugehörige Messunsicherheit ist. Für die Beladung von 0,18 g/g konnten im Rahmen der relativ großen Fehlerwerte der Diffusionskoeffizienten keine zuverlässigen Werte für  $E_A$  und  $D_\infty$  ermittelt werden, jedoch lassen sich aus den Fits obere Grenzen von  $E_A < 8 \text{ kJ/mol}$  und  $D_\infty < 0,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  für beide Parameter abschätzen.

Die in Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 gezeigte Beladungs- und Temperaturabhängigkeit ist darauf zurückzuführen, dass die Wassermoleküle bei niedrigen Beladungen zuerst in den kleinen Käfigen des MIL-100-Porensystems adsorbiert werden (siehe [41]). Bei größeren Beladungen befinden sich auch Wassermoleküle in den großen Käfigen. Dadurch steigt die Vernetzung des



**Abbildung 6.17:** Intrakristalliner Diffusionskoeffizient ermittelt mit dem erweiterten Zweibereichsmodell dargestellt als Funktion der inversen Temperatur für Beladungen von  $a = 0,60$  (lila Vierecke),  $a = 0,32$  (grüne Kreise),  $a = 0,17$  (blaue Dreiecke) und  $a = 0,12$  (oranges Dreieck). Die durchgezogenen Linien stellen Fits mit der Arrheniusgleichung (Gleichung 3.13) dar.

Porensystems und somit auch der intrakristalline Diffusionskoeffizient. Diese Zunahme der Vernetzung spiegelt sich auch in der Zunahme des präexponentiellen Faktors wider. Gleichzeitig nimmt mit steigender Beladung die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses zu, da in den größeren Käfigen höhere Energiebarrieren zwischen den Adsorptionsplätzen auftreten.

Durch die Auswertung der Messdaten mit dem auf behinderte Diffusion erweiterten Zweibereichsmodell ergeben sich konsistente Werte für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten und die mittleren intrakristallinen Aufenthaltszeiten, welche mit der thermischen Aktivierung des Diffusions- und des Adsorptionsprozesses beschrieben werden können. Diese Ergebnisse wurden in [42] zur Veröffentlichung eingereicht.

## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Diffusion von Wasser in Wirtssystemen, welche für die adsorptive Wärmetransformation genutzt werden können, mittels der Methode der  $^1\text{H}$ -Kernspinresonanz mit gepulsten Feldgradienten ( $^1\text{H}$ -PFG NMR) untersucht. Durch die kurzen transversalen  $^1\text{H}$ -Relaxationszeiten der in den Wirtssystemen adsorbierten Wassermoleküle erwies sich dafür die Anwendung der Impulsfolge des stimulierten Spin-Echos in Kombination mit kurzen Gradientenimpulsen hoher Intensität als notwendig. Es wurden in dieser Arbeit Daten zur Selbstdiffusion des Wassers in vier verschiedenen nanoporösen Wirtssystemen (SAPO-34, Aluminiumfumarat, MIL-100(Al) und CAU-10-H) unter Bedingungen ermittelt, welche bezüglich Beladung und Temperatur den Bedingungen der adsorptiven Wärmetransformation möglichst nahe kommen.

Für die Analyse der experimentellen Daten der Wasserdiffusion im Aluminiumfumarat (Al-FUM) und im MIL-100(Al) wurde das bekannte Zweibereichsmodell für die Fälle der anisotropen intrakristallinen Selbstdiffusion und der behinderten intrakristallinen Selbstdiffusion weiterentwickelt. Um die Spin-Echo-Dämpfungskurven mit diesem erweiterten Zweibereichsmodell beschreiben zu können, war es notwendig die Integration über alle Austauschzeiten numerisch durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde eine Integrationsroutine erstellt. Der Geltungsbereich der numerischen Näherungen wurde durch den Vergleich mit der bekannten analytischen Lösung für den Fall des Austauschs zwischen zwei unbeschränkten Bereichen isotroper Diffusion (Kärger-Gleichungen) überprüft. Neben den experimentellen Daten zur Wasserdiffusion stellt diese methodische Weiterentwicklung der Auswertung von PFG NMR-Untersuchungen ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit dar. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt.

Die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im anisotropen mikroporösen Porensystem des Al-FUMs wurden sowohl durch das Modell der Diffusion in zufällig orientierten anisotropen Porensystemen (siehe [79]) als auch durch das auf anisotrope Diffusion erweiterte Zweibereichsmodell ausgewertet. Für kurze Beobachtungszeiten stimmen beide Modelle miteinander überein. Bei großen Beobachtungszeiten werden die Spin-Echo-Dämpfungskurven durch den Austausch zwischen den adsorbierten Wassermolekülen und Wassermolekülen in der die porösen Kristalle umgebenden Gasphase beeinflusst. In diesem Bereich ist nur das erweiterte Zweibereichsmodell geeignet die experimentellen NMR-Daten richtig zu beschreiben. Es ergeben sich für die mittlere intrakristalline Aufenthaltszeit  $\tau_a = (54 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ s}$ , für die mittlere interkristalline Aufenthaltszeit  $\tau_b = (0,59 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ s}$  und für die Komponenten des intrakristallinen Diffusionstensors  $D_{\parallel} = (6,0 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $D_{\perp} = (5,0 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$ . Das erweiterte Zweibereichsmodell ermöglicht es, alle Spin-Echo-Dämpfungskurven mit einem Fit auszuwerten. Es führt zu einer erheblichen Verringerung der freien Parameter der Auswertung und zu einer konsistenten Beschreibung des Diffusionsprozesses von Wasser durch die Schüttung dieses nanoporösen Wirtsystems über den gesamten Beobachtungszeitbereich.

Für die binderbasierte Schicht von kleinen Al-FUM-Kristallen wurde mit der Näherung des schnellen Austauschs gearbeitet. Deshalb kann nur ein über den gesamten Diffusionsprozess gemittelter Diffusionskoeffizient in einer solchen Adsorptionsschicht ermittelt werden. Im Vergleich zu dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in den großen Al-FUM-Kristallen ergibt sich in der binderbasierten Schicht ein deutlich geringerer Diffusionskoeffizient. Dies kann zum einen durch den größeren Einfluss von Oberflächeneffekten auf die Diffusion in den kleineren Kristallen, zum anderen auf die Verringerung des interkristallinen Diffusionskoeffizienten und des interkristallinen Anteils der Wassermoleküle durch die Einbringung des Binders in den interkristallinen Bereich begründet werden.

Im MIL-100(Al) werden die PFG NMR-Messungen sowohl durch einen Austausch zwischen den adsorbierten Molekülen und Molekülen in der Gasphase als auch durch eine Behinderung des Diffusionsprozesses an der Kristalloberfläche beeinflusst. Das erweiterte Zweibereichsmodell ermöglicht es, die Aus-



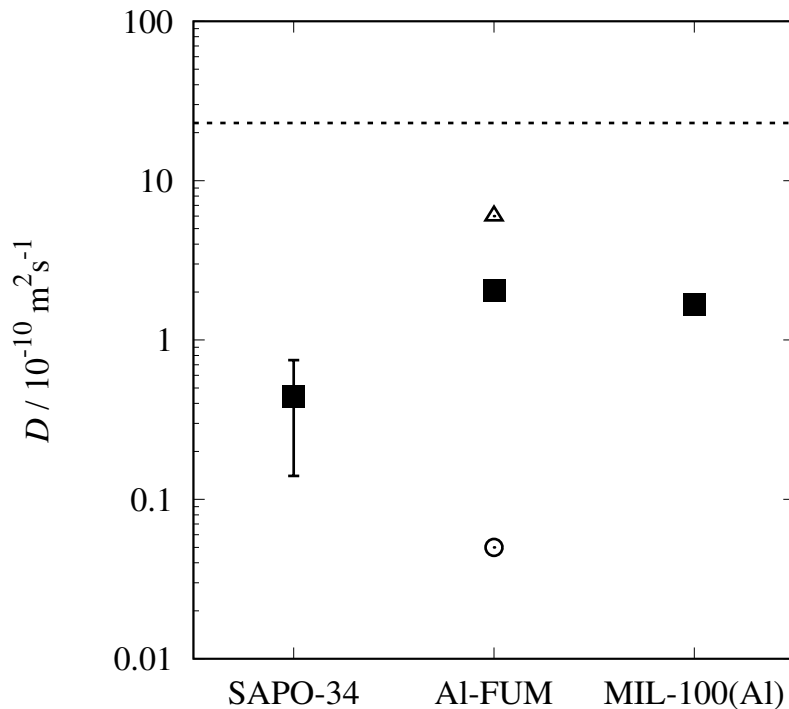
wirkungen beider Effekte auf die Messdaten zu beschreiben. Es ergeben sich bei einer Temperatur von 298 K für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten  $D_a = (1,66 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und für die mittleren Aufenthaltszeiten der jeweiligen Bereiche  $\tau_a = (163 \pm 22) \times 10^{-3} \text{ s}$  und  $\tau_b = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-6} \text{ s}$ . Die mittlere intrakristalline Aufenthaltszeit sinkt mit steigender Temperatur. Wenn der Austausch nicht durch den intrakristallinen Selbstdiffusionsprozess limitiert ist, kann aus dieser Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie des Austauschprozesses bestimmt werden, welche der Adsorptionswärme entspricht. Die hierbei ermittelten Werte stimmen im Rahmen der Messunsicherheit mit Literaturwerten aus Wasseradsorptionsmessungen und Simulationen überein.

Der intrakristalline Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser im MIL-100(Al) steigt mit steigender Temperatur an. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses ziehen. Die ermittelte Aktivierungsenergie steigt bei steigender Beladung. Durch den Vergleich mit moleküldynamischen Simulationen [41] kann die Ursache für die Temperaturabhängigkeit des intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten und der mittleren intrakristallinen Aufenthaltszeit analysiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Wassermoleküle bei kleinen Beladungen in den kleinen und bei höheren Beladungen in den großen Poren des MIL-100(Al) adsorbieren. Während sich durch die großen Poren neue Diffusionswege erschließen und der Selbstdiffusionskoeffizient erhöht wird, steigt gleichzeitig die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses, da für diese Diffusionswege höhere Energiebarrieren überwunden werden müssen.

Die Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im CAU-10-H sind stark von der Beobachtungszeit abhängig, sodass geschlussfolgert werden kann, dass die Wassermoleküle eine vollständige Behinderung erfahren. Durch die Auswertung des effektiven Diffusionskoeffizienten lässt sich die Längenskala der behindernden Geometrie abschätzen. Diese stimmt mit der durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ermittelten Größe der CAU-10-H Kristalle überein, wodurch die Kristalloberflächen der einzelnen Kristalle als die Ursache für die Behinderung der Wasserdiffusion identifiziert werden konnten. Aus den gemessenen Daten lässt sich kein Wert für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten ermitteln. Hierzu sind zukünftig Messungen mit größeren Kristallen

des CAU-10-H notwendig. Es lässt sich jedoch mit  $\overline{D} > 7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  eine untere Grenze für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten ermitteln.

Im Gegensatz zu den NMR-Diffusionsuntersuchungen mit den metallorganischen Gerüstverbindungen konnten die Messungen für den SAPO-34 aufgrund der sehr kurzen Relaxationszeiten des adsorbierten Wassers und des sich daraus ergebenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nur Untersuchungen bei einer festen Beobachtungszeit für zwei Beladungen durchgeführt werden. Die Aktivierungsenergie der intrakristallinen SD beträgt  $E_A = (11 \pm 6) \text{ kJ/mol}$ . Sie ist aufgrund der oben beschriebenen NMR-Eigenschaften des adsorbierten Wassers mit einer großen Messunsicherheit behaftet, liegt aber erwartungsgemäß deutlich unterhalb der Adsorptionswärme von Wasser im SAPO-34.



**Abbildung 7.1:** Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser in verschiedenen mikroporösen Wirtssystemen (siehe Beschriftung  $x$ -Achse) bei einer Temperatur von 25 °C. Gefüllte viereckige Symbole stehen für den über alle Richtungen gemittelten Diffusionskoeffizienten  $\overline{D}$ , während das Dreieck den Diffusionskoeffizienten entlang und der Kreis den Diffusionskoeffizienten senkrecht zur Kanalrichtung im Al-FUM darstellen. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Selbstdiffusionskoeffizienten von reinem flüssigen Wasser.

In Abbildung 7.1 sind die bei Raumtemperatur für die jeweilig größte Beladung ermittelten Diffusionskoeffizienten von Wasser in den verschiedenen porösen Wirtssystemen dargestellt. Der kleinste über alle Raumrichtungen gemittelte Diffusionskoeffizient wurde im SAPO-34 gemessen. Der mittlere Diffusionskoeffizient von Wasser in den beiden metallorganischen Gerüstverbindungen ist etwa um einen Faktor vier größer als im SAPO-34 und etwa eine Größenordnung kleiner als der Diffusionskoeffizient von freiem flüssigen Wasser.

Die dargestellten Daten stellen eine wichtige Grundlage für die Konzipierung und Simulation von Systemen für die adsorptive Wärmetransformation dar. Insbesondere die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Diffusion lässt Rückschlüsse auf die Diffusionsprozesse zu. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte erweiterte Zweibereichsmodell erlaubt es, zusätzliche Informationen aus den PFG NMR-Daten zu gewinnen. Insbesondere können Werte für die mittleren Aufenthaltszeiten in beiden Bereichen ermittelt werden. Durch die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der intrakristallinen mittleren Aufenthaltszeit ist hier die Abschätzung der Adsorptionswärme möglich. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte erweiterte Zweibereichsmodell kann in Zukunft auch auf andere Systeme angewendet werden. Neben der Beschreibung von weiteren Sonderfällen der Diffusion wird durch die numerische Integration auch die Berücksichtigung von Aufenthaltszeitverteilungen und Relaxationszeitverteilungen ermöglicht.



## Literaturverzeichnis

- [1] F. Meunier. Adsorption heat powered heat pumps. Applied Thermal Engineering, 61(2):830 – 836, 2013.
- [2] B. Dawoud. Water vapor adsorption kinetics on small and full scale zeolite coated adsorbers; A comparison. Applied Thermal Engineering, 50(2):1645 – 1651, 2013.
- [3] U. Wittstadt, G. Földner, E. Laurenz, A. Warlo, A. Große, R. Herrmann, L. Schnabel, und W. Mittelbach. A novel adsorption module with fiber heat exchangers: Performance analysis based on driving temperature differences. Renewable Energy, 110:154 – 161, 2017. Increasing the renewable share for heating and cooling by the means of sorption heat pumps and chillers.
- [4] G.M. Munz, C. Bongs, A. Morgenstern, S. Lehmann, H. Kummer, H.M. Henning, und S.K. Henninger. First results of a coated heat exchanger for the use in dehumidification and cooling processes . Applied Thermal Engineering, 61:878 – 883, 2013.
- [5] U. Schemmert, J. Kärger, und J. Weitkamp. Interference microscopy as a technique for directly measuring intracrystalline transport diffusion in zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, 32(1):101 – 110, 1999.
- [6] M.M. Dubinin. Recent Equilibrium and Kinetic Studies of the Adsorption of Gases and Vapours by Microporous Adsorbents. Russian Chemical Reviews, 46(11):1021, 1977.
- [7] C. Chmelik. FTIR microscopy as a tool for studying molecular transport in zeolites. PhD thesis, Universität Leipzig, 2008.

- [8] J. Kärger, D.M. Ruthven, und D.N. Theodorou. Diffusion in Nanoporous Materials. Wiley, 2012.
- [9] F. Stallmach und P. Galvosas. Spin echo NMR diffusion studies. Annual Reports on NMR Spectroscopy, 61:51–131, 2007.
- [10] J. Kärger. Determination of diffusion in a 2 phase system by pulsed field gradients. Annalen der Physik, 24(1-2):1, 1969.
- [11] J. Kärger. Influence of 2-phase diffusion on spin-echo attenuation regarding relaxation in measurements using pulsed field gradients. Annalen der Physik, 27(1):107, 1971.
- [12] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, und E.M. Flanigen. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. Journal of the American Chemical Society, 106:6092–6093, 1984.
- [13] N.K. Bär, J. Kärger, H. Pfeifer, H. Schäfer, und W. Schmitz. Diffusion anisotropy in natural chabazite1. Microporous and Mesoporous Materials, 22:289 – 295, 1998.
- [14] R. Chanajaree, P.A. Bopp, S. Fritzsche, und J. Kärger. Water dynamics in chabazite. Microporous and Mesoporous Materials, 146:106 – 118, 2011.
- [15] C. Baerlocher und L.B. McCusker. Database of Zeolite Structures.
- [16] K. Momma und F. Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal volumetric and morphology data. Journal of Applied Crystallography, 44(6):1272–1276, Dec 2011.
- [17] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, und W. Brösicke. Calorimetric investigation on zeolites AlPOs and CaCl<sub>2</sub> impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. Thermochimica Acta, 434:37 – 41, 2005.
- [18] L. Smith, A.K. Cheetham, R.E. Morris, L. Marchese, J.M. Thomas, P.A. Wright, und J. Chen. On the Nature of Water Bound to a Solid Acid Catalyst. Science, 271:799–802, 1996.

- [19] V. Termath, F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, und M. Parrinello. Understanding the Nature of Water Bound to Solid Acid Surfaces. Ab Initio Simulation on HSAPO-34. Journal of the American Chemical Society, 120:8512–8516, 1998.
- [20] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, und M. Hunger. Successive steps of hydration and dehydration of silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO-37 investigated by in situ CF MAS NMR spectroscopy. Microporous and Mesoporous Materials, 57:157 – 168, 2003.
- [21] U. Wittstadt, G. Földner, O. Andersen, R. Herrmann, und F. Schmidt. A New Adsorbent Composite Material Based on Metal Fiber Technology and Its Application in Adsorption Heat Exchangers. Energies, 8:8431, 2015.
- [22] J.C. Saint Remi, G.V. Baron, und J.F.M. Denayer. Nonuniform Chain-Length-Dependent Diffusion of Short 1-Alcohols in SAPO-34 in Liquid Phase. The Journal of Physical Chemistry C, 117:9758–9765, 2013.
- [23] F. Stallmach, T. Splith, C. Chmelik, G. Földner, S.K. Henninger, P.T. Kolokathis, E. Pantatosaki, und G.K. Papadopoulos. Wasseradsorption und -diffusion in SAPO-34 für die adsorptive Wärmetransformation. Chemie Ingenieur Technik, 88(3):372–378, 2016.
- [24] C. Kiener, U. Müller, und M. Schubert. Organometallic aluminum fumarate backbone material, April 9 2009. US Patent App. 12/297,666.
- [25] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.S. Chang, K.H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, und C. Serre. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework A520. Angewandte Chemie International Edition, 54(12):3664–3668, 2015.
- [26] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, und S.K. Henninger. Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable hydrophilic aluminium fumarate MOF. RSC Adv., 4:24073–24082, 2014.

- [27] H. Kummer, F. Jeremias, A. Warlo, G. Földner, D. Fröhlich, C. Janiak, R. Gläser, und S.K. Henninger. A Functional Full-Scale Heat Exchanger Coated with Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework for Adsorption Heat Transformation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(29):8393–8398, 2017.
- [28] E. Elsayed, R. Al-Dadah, S. Mahmoud, P.A. Anderson, A. Elsayed, und P.G. Youssef. CPO-27Ni aluminium fumarate and MIL-101Cr MOF materials for adsorption water desalination. Desalination, 406:25 – 36, 2017. Desalination and the Environment.
- [29] T. Splith, D. Fröhlich, S.K. Henninger, und F. Stallmach. Development and application of an exchange model for anisotropic water diffusion in the microporous MOF aluminum fumarate. Journal of Magnetic Resonance, 291:40 – 46, 2018.
- [30] H. Reinsch, M.A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, und N. Stock. Structures Sorption Characteristics and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs. Chemistry of Materials, 25(1):17–26, 2013.
- [31] D. Fröhlich, S.K. Henninger, und C. Janiak. Multicycle water vapour stability of microporous breathing MOF aluminium isophthalate CAU-10-H. Dalton Trans., pages –, 2014.
- [32] D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P.D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M.A. van der Veen, D.E. De Vos, N. Stock, G.K. Papadopoulos, S.K. Henninger, und C. Janiak. Water adsorption behaviour of CAU-10-H: a thorough investigation of its structure-property relationships. J. Mater. Chem. A, 4:11859–11869, 2016.
- [33] M.F. de Lange, C.P. Ottevanger, M. Wiegman, T.J.H. Vlugt, J. Gascon, und F. Kapteijn. Crystals for sustainability - structuring Al-based MOFs for the allocation of heat and cold. CrystEngComm, 17:281–285, 2015.
- [34] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, und I. Margiolaki. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a



- Combination of Targeted Chemistry Simulation and Powder Diffraction. Angewandte Chemie International Edition, 43(46):6296–6301, 2004.
- [35] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.Y. Hong, Y.K. Seo, J.S. Chang, J.M. Greneche, I. Margiolaki, und G. Férey. Synthesis and catalytic properties of MIL-100Fe an ironIII carboxylate with large pores. Chem. Commun., pages 2820–2822, 2007.
- [36] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekel, M. Haouas, und F. Taulelle. Synthesis Single-Crystal X-ray Microdiffraction and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. Chemistry of Materials, 21(24):5695–5697, 2009.
- [37] J.P.S. Mowat, S.R. Miller, A.M.Z. Slawin, V.R. Seymour, S.E. Ashbrook, und P.A. Wright. Synthesis characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks. Microporous and Mesoporous Materials, 142(1):322 – 333, 2011.
- [38] A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J.S. Lee, A. Vimont, M. Daturi, und J.S. Chang. MIL-100V – A mesoporous vanadium metal organic framework with accessible metal sites. Microporous and Mesoporous Materials, 157:18 – 23, 2012. Metal Organic Frameworks.
- [39] H. Reinsch und N. Stock. Formation and characterisation of Mn-MIL-100. CrystEngComm, 15:544–550, 2013.
- [40] F. Jeremias, A. Khutia, S.K. Henninger, und C. Janiak. MIL-100AlFe as water adsorbents for heat transformation purposes-a promising application. J. Mater. Chem., 22:10148–10151, 2012.
- [41] T. Splith, E. Pantatosaki, P.D. Kolokathis, D. Fröhlich, K. Zhang, G. Földner, C. Chmelik, J. Jiang, S.K. Henninger, F. Stallmach, und G.K. Papadopoulos. Molecular Dynamics Phenomena of Water in the Metalorganic Framework MIL-100Al as Revealed by Pulsed Field Gradient NMR and Atomistic Simulation. The Journal of Physical Chemistry C, 121(33):18065–18074, 2017.

- [42] T. Splith und F. Stallmach. Restricted self-diffusion of adsorbed Water in MIL-100Al. Magnetic Resonance Imaging, 2018. zur Veröffentlichung eingereicht.
- [43] J. Crank und E.P.J. Crank. The Mathematics of Diffusion. Oxford science publications. Clarendon Press, 1979.
- [44] R.B. Bird, W.E. Stewart, und E.N. Lightfoot. Transport Phenomena. Journal of Chemical Education, 38(9):A640, 1961.
- [45] S. Chapman, T.G. Cowling, D. Burnett, und C. Cercignani. The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1970.
- [46] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, und R.B. Bird. Molecular theory of gases and liquids. Structure of matter series. Wiley, 1954.
- [47] J.R. Welty, C.E. Wicks, und R.E. Wilson. Fundamentals of momentum heat and mass transfer. Wiley, 1976.
- [48] R.B. Evans, G.M. Watson, und E.A. Mason. Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure. The Journal of Chemical Physics, 35(6):2076–2083, 1961.
- [49] F. Bloch. Nuclear Induction. Phys. Rev., 70:460–474, Oct 1946.
- [50] J. Kärger, H. Pfeifer, und W. Heink. Principles and Application of Self-Diffusion Measurements by Nuclear Magnetic Resonance. Advances in Magnetic and Optical Resonance, 12(Supplement C):1 – 89, 1988.
- [51] E.O. Stejskal und J.E. Tanner. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. The Journal of Chemical Physics, 42(1):288–292, 1965.
- [52] J.E. Tanner und E.O. Stejskal. Restricted Self-Diffusion of Protons in Colloidal Systems by the Pulsed-Gradient Spin-Echo Method. The Journal of Chemical Physics, 49(4):1768–1777, 1968.

- [53] D. Beckert und H. Pfeifer. Zur Theorie der kernmagnetischen Relaxation in Zweiphasensystemen. Annalen der Physik, 471(5-6):262–268, 1965.
- [54] M. Schönhoff und O. Söderman. PFG-NMR Diffusion as a Method To Investigate the Equilibrium Adsorption Dynamics of Surfactants at the Solid/Liquid Interface. The Journal of Physical Chemistry B, 101(41):8237–8242, 1997.
- [55] J. Andrasko. Water diffusion permeability of human erythrocytes studied by a pulsed gradient NMR technique. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, 428(2):304 – 311, 1976.
- [56] W.S. Price, A.V. Barzykin, K. Hayamizu, und M. Tachiya. A Model for Diffusive Transport through a Spherical Interface Probed by Pulsed-Field Gradient NMR. Biophysical Journal, 74(5):2259 – 2271, 1998.
- [57] S. Naumov, R. Valiullin, J. Kärger, R. Pitchumani, und M.O. Coppens. Tracing pore connectivity and architecture in nanostructured silica SBA-15. Microporous and Mesoporous Materials, 110:37–40, 04 2008.
- [58] J. Kärger, M. Kočirik, und A. Zikánová. Molecular transport through assemblages of microporous particles. Journal of Colloid and Interface Science, 84(1):240 – 249, 1981.
- [59] B. Balinov, B. Jonsson, P. Linse, und O. Söderman. The NMR Self-Diffusion Method Applied to Restricted Diffusion. Simulation of Echo Attenuation from Molecules in Spheres and between Planes. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 104(1):17 – 25, 1993.
- [60] P.P. Mitra, P.N. Sen, L.M. Schwartz, und P. Le Doussal. Diffusion propagator as a probe of the structure of porous media. Phys. Rev. Lett., 68:3555–3558, Jun 1992.
- [61] P.N. Sen. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of the permeability of the pore wall. The Journal of Chemical Physics, 119(18):9871–9876, 2003.
- [62] C. H. Neuman. Spin echo of spins diffusing in a bounded medium. The Journal of Chemical Physics, 60(11):4508–4511, 1974.

- [63] J. Kärger, D.M. Ruthven, und D.N. Theodorou. Diffusion in Nanoporous Materials. Wiley, 2012.
- [64] P.P. Mitra, P.N. Sen, und L.M. Schwartz. Short-time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media. Phys. Rev. B, 47:8565–8574, Apr 1993.
- [65] P.N. Sen. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry. Concepts in Magnetic Resonance Part A, 23A(1):1–21, 2004.
- [66] R. Herrmann. Persönliche Mitteilung, 2015.
- [67] H. Kummer, G. Földner, und S.K. Henninger. Versatile siloxane based adsorbent coatings for fast water adsorption processes in thermally driven chillers and heat pumps. Applied Thermal Engineering, 85(Supplement C):1 – 8, 2015.
- [68] D. Fröhlich. Persönliche Mitteilung, 2015.
- [69] G. Klose, B. König, und F. Paltauf. Sorption isotherms and swelling of POPC in H<sub>2</sub>O and 2H<sub>2</sub>O. Chemistry and Physics of Lipids, 61(3):265 – 270, 1992.
- [70] H.Y. Carr und E.M. Purcell. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. Phys. Rev., 94:630–638, May 1954.
- [71] S. Meiboom und D. Gill. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. Review of Scientific Instruments, 29(8):688–691, 1958.
- [72] J. E. Tanner. Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. The Journal of Chemical Physics, 52(5):2523–2526, 1970.
- [73] S. Schlayer, F. Stallmach, C. Horch, T. Splith, A.K. Pusch, F. Pielenz, und M. Peksa. Konstruktion und Test eines Gradientensystems für NMR-Diffusionsuntersuchungen in Grenzflächensystemen. Chemie Ingenieur Technik, 85:1–7, 2013.

- [74] S. Schlayer, A.K. Pusch, F. Pielenz, S. Beckert, M. Peksa, C. Horch, L. Moschkowitz, W.D. Einicke, und F. Stallmach. X-Nuclei NMR Self-Diffusion Studies in Mesoporous Silica Foam and Microporous MOF CuBTC. Materials, 5(4):617–633, 2012.
- [75] P. Galvosas. PFG NMR-Diffusionsuntersuchungen mit ultra-hohen gepulsten magnetischen Feldgradienten an mikroporösen Materialien. PhD thesis, Universität Leipzig, 2003.
- [76] T. Remy, J.C. Saint Remi, R. Singh, P.A. Webley, G.V. Baron, und J.F.M. Denayer. Adsorption and Separation of C1-C8 Alcohols on SAPO-34. The Journal of Physical Chemistry C, 115:8117–8125, 2011.
- [77] F.A. Schwertz und J.E. Brow. Diffusivity of Water Vapor in Some Common Gases. The Journal of Chemical Physics, 19(5):640–646, 1951.
- [78] D. Mammoli, E. Canet, R. Buratto, P. Miéville, L. Helm, und G. Bodenhausen. Collisional cross-section of water molecules in vapour studied by means of  $^1\text{H}$  relaxation in NMR. Scientific Reports, 6:38492, 2016.
- [79] P.T. Callaghan, K.W. Jolley, und J. Lelievre. Diffusion of water in the endosperm tissue of wheat grains as studied by pulsed field gradient nuclear magnetic resonance. Biophysical Journal, 28(1):133 – 141, 1979.



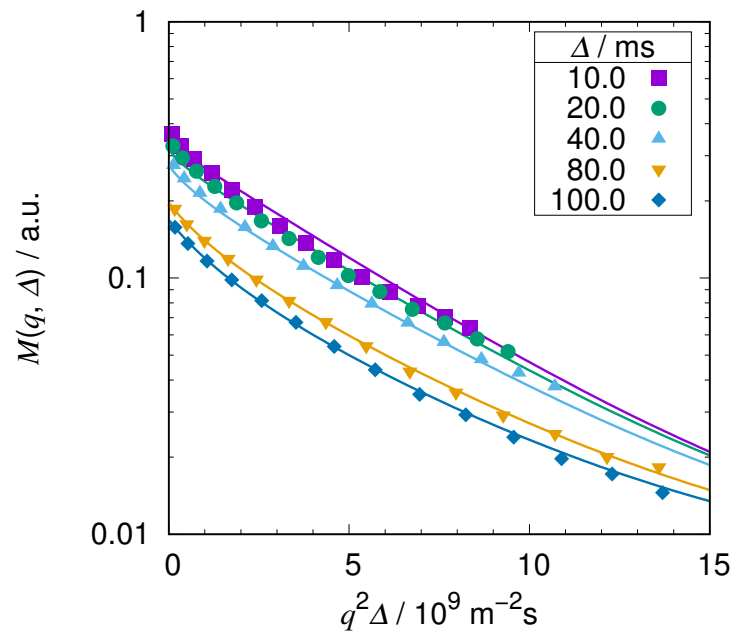
Anhang A

Anhang

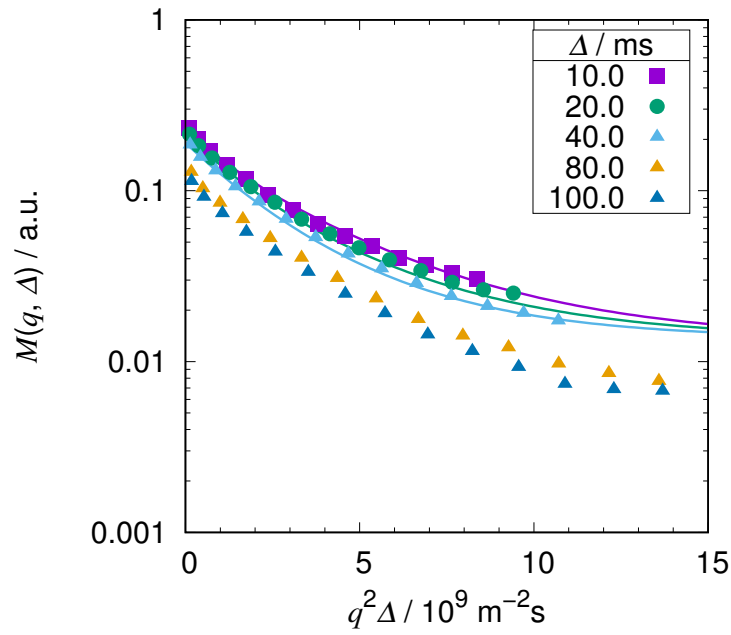
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	$m = 6$	$m = 7$
$n = 0$	4.49340946	7.72525184	10.9041217	14.0661939	17.2207553	20.3713029	23.5194525
$n = 1$	2.08157598	5.94036999	9.2058401	12.4044450	15.5792364	18.7426456	21.8996964
$n = 2$	3.34209366	7.28993230	10.6138550	13.8461119	17.0429022	20.2218566	23.3904902
$n = 3$	4.51409965	8.58375496	11.9727300	15.2445138	18.4681477	21.6666069	24.8500853
$n = 4$	5.64670362	9.84044604	13.2955639	16.6093459	19.8624239	23.0827956	26.2832653
$n = 5$	6.75645633	11.07020687	14.5905522	17.9471795	21.2310683	24.4748253	27.6937157
$n = 6$	7.85107768	12.27933398	15.8632218	19.2627099	22.5780580	25.8460842	29.0843463
$n = 7$	8.93483888	13.47203035	17.1175057	20.5594281	23.9064499	27.1992453	30.4575021
$n = 8$	10.01037074	14.65126280	18.3563183	21.8400120	25.2186524	28.5364606	31.8151052
$n = 9$	11.07941838	15.81921548	19.5818890	23.1065684	26.5166025	29.8594927	33.1587539
$n = 10$	12.14320410	16.97754998	20.7959672	24.3607890	27.8018853	31.1698064	34.4897944
$n = 11$	13.20262040	18.12756410	21.9999550	25.6040567	29.0758169	32.4686345	35.8093725
$n = 12$	14.25834081	19.27029374	23.1949961	26.8375181	30.3395040	33.7570260	37.1184733
$n = 13$	15.31088738	20.40658084	24.3820375	28.0621366	31.5938876	35.0358818	38.4179505
$n = 14$	16.36067374	21.53712033	25.5618733	29.2787306	32.8397757	36.3059828	39.7085500
$n = 15$	17.40803380	22.66249343	26.7351773	30.4880019	34.0778677	37.5680105	40.9909276

**Tabelle A.1:** Nullstellen  $\alpha_{nm}$  der in Gleichung 4.26 gegebenen Funktion.

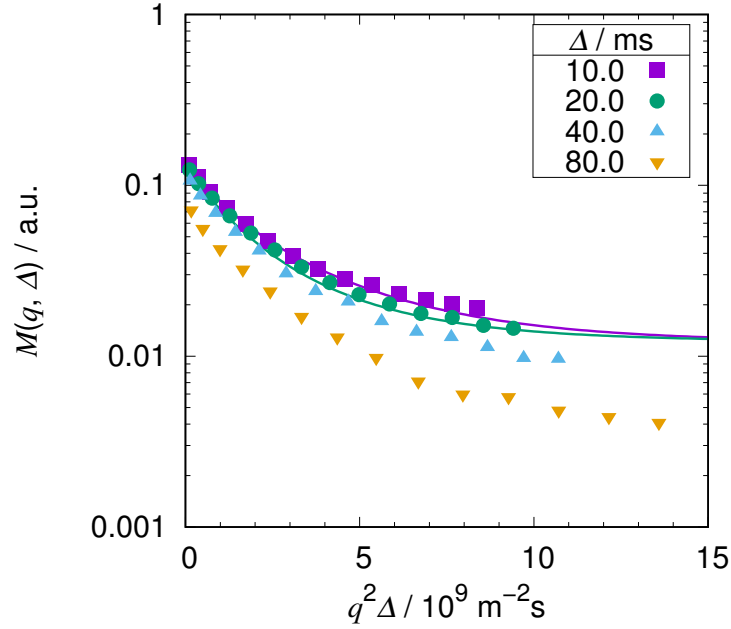




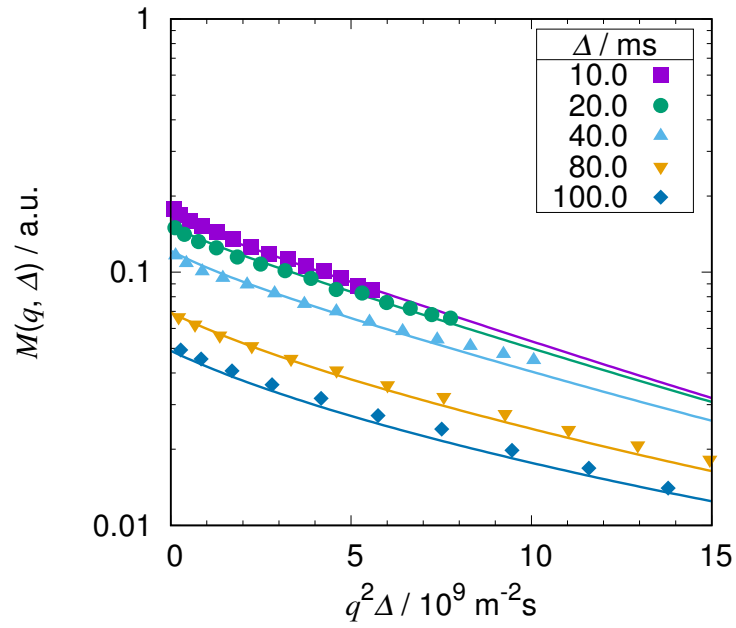
**Abbildung A.1:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,60 g/g und einer Temperatur von 38 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



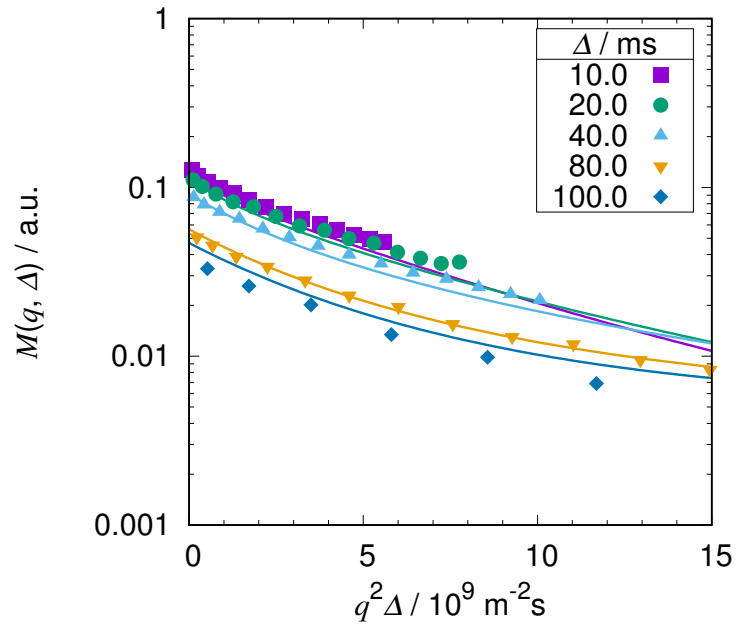
**Abbildung A.2:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,60 g/g und einer Temperatur von 50 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



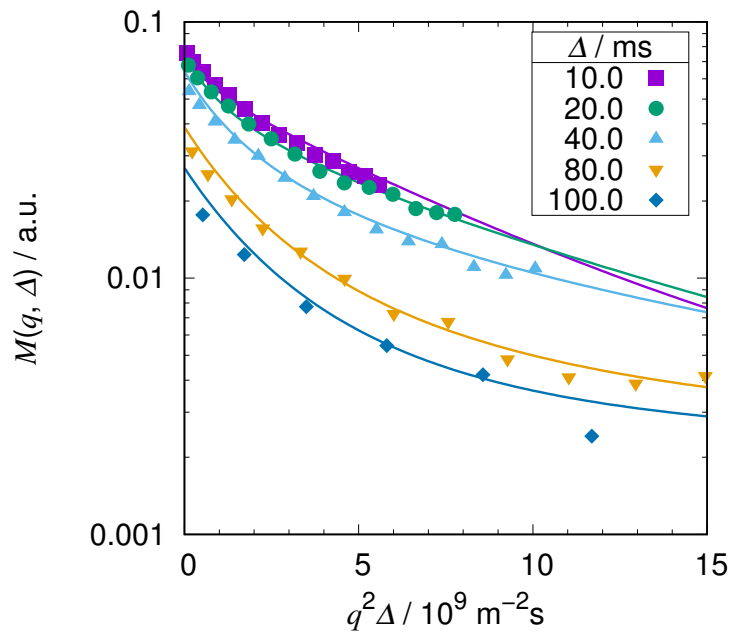
**Abbildung A.3:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,60 g/g und einer Temperatur von 62 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



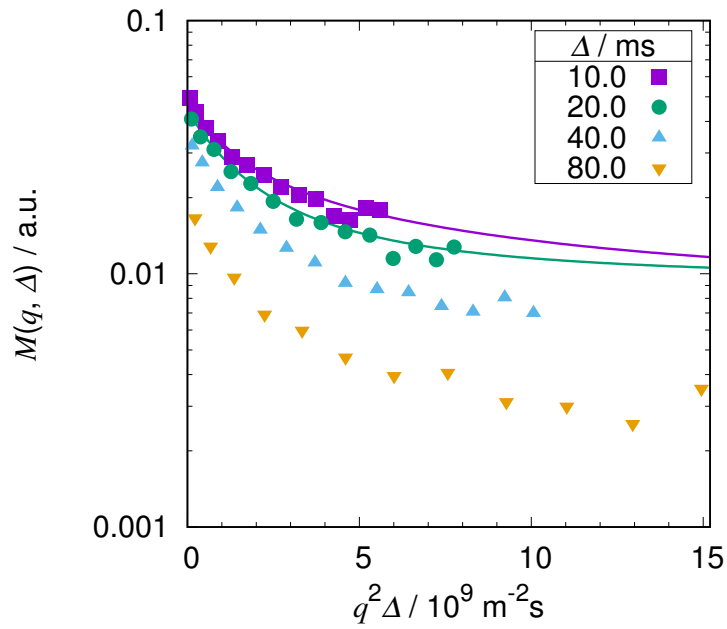
**Abbildung A.4:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,32 g/g und einer Temperatur von 25 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



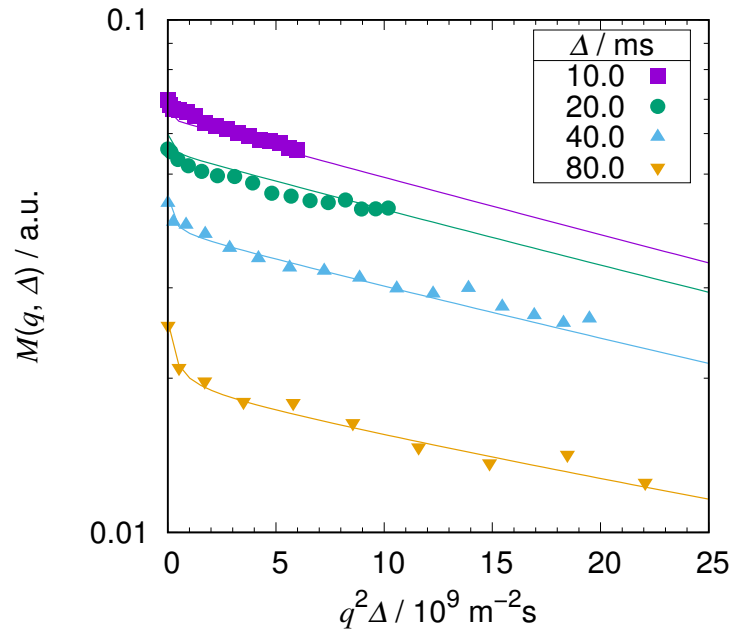
**Abbildung A.5:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,32 g/g und einer Temperatur von 38 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



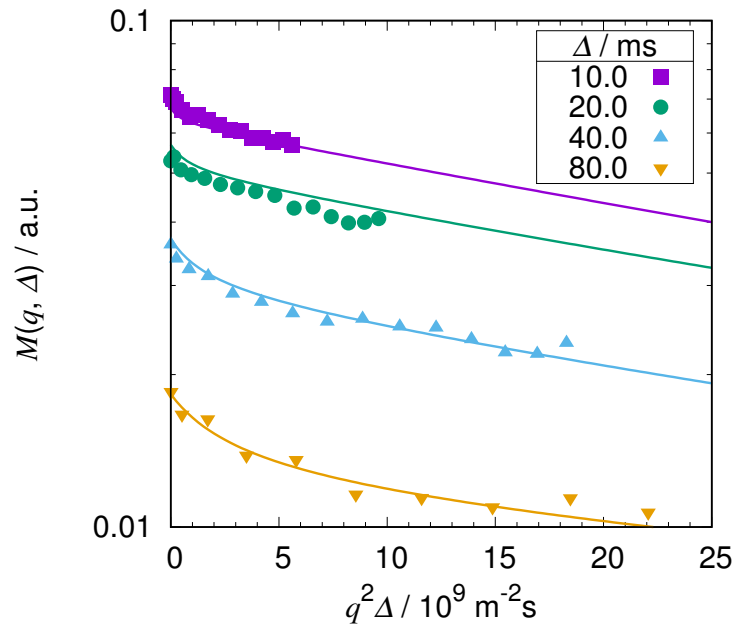
**Abbildung A.6:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(A1) gemessen bei einer Beladung von 0,32 g/g und einer Temperatur von 50 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



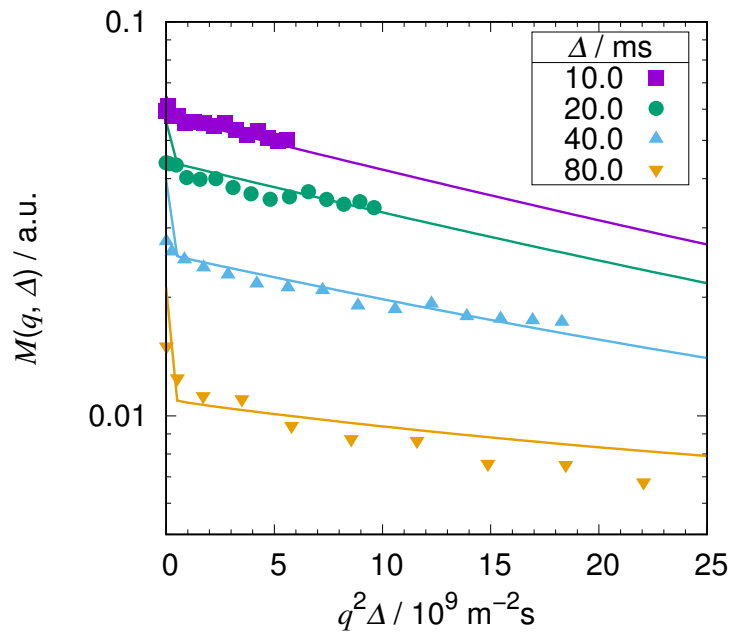
**Abbildung A.7:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(A1) gemessen bei einer Beladung von 0,32 g/g und einer Temperatur von 62 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



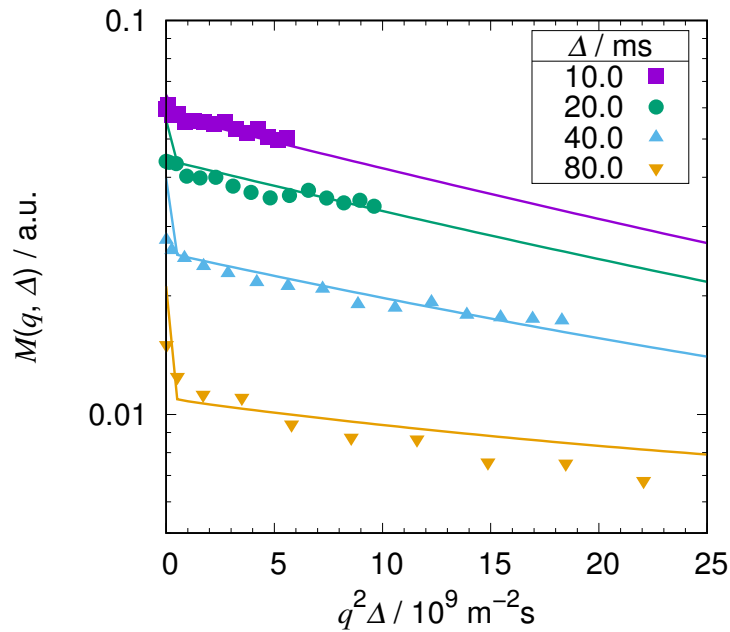
**Abbildung A.8:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,17 g/g und einer Temperatur von 25 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



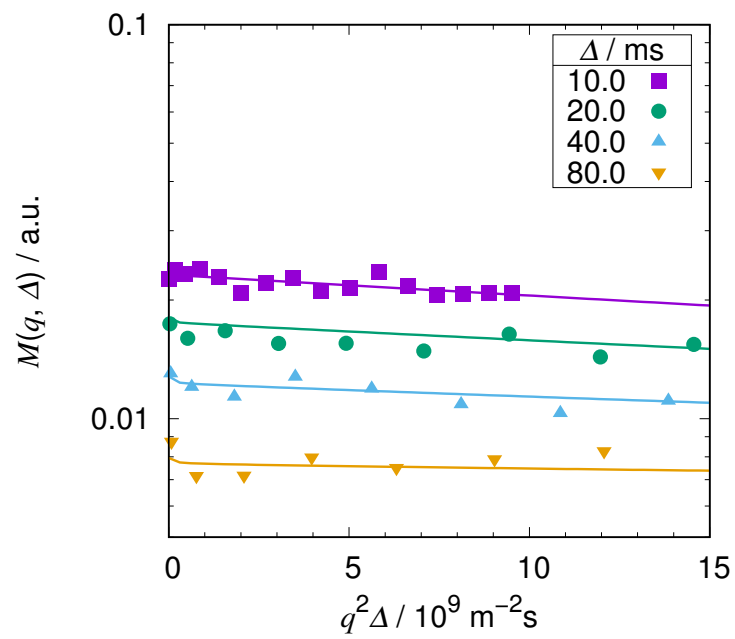
**Abbildung A.9:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,17 g/g und einer Temperatur von 38 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



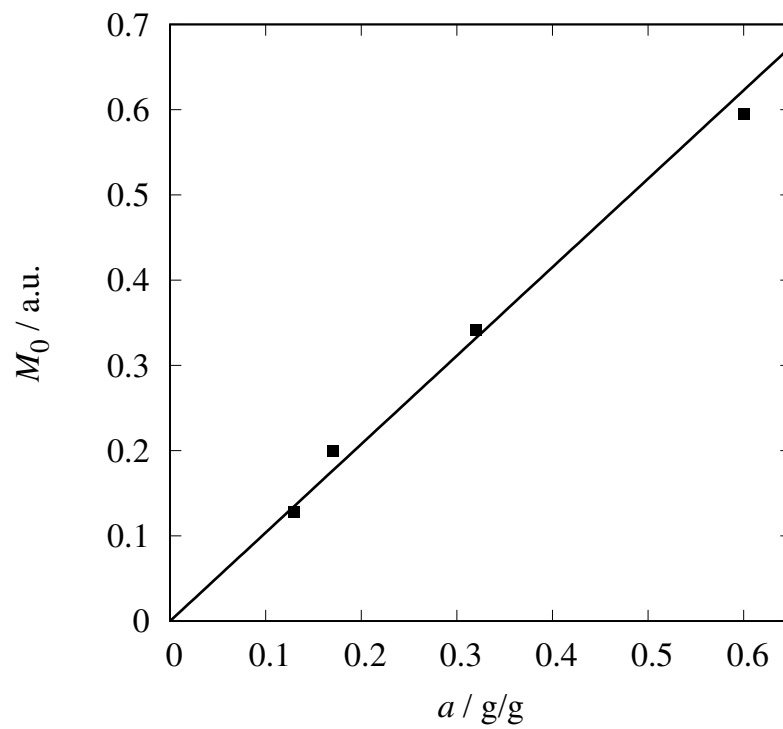
**Abbildung A.10:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,17 g/g und einer Temperatur von 50 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



**Abbildung A.11:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,17 g/g und einer Temperatur von 62 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



**Abbildung A.12:** Spin-Echo-Dämpfungskurven von Wasser im MIL-100(Al) gemessen bei einer Beladung von 0,12 g/g und einer Temperatur von 25 °C angepasst mit dem erweiterten Zweibereichsmodell (durchgezogene Linien).



**Abbildung A.13:** NMR-Signalintensität von Wasser im MIL-100(Al) bei einer Temperatur von 25 °C ermittelt mit dem erweiterten Zweibereichsmodell. Die durchgezogene Linie stellt einen linearen Fit dar.



## Danksagungen

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer PD Dr. Frank Stallmach für die Unterstützung während der Promotionszeit danken. Ich danke ihm für die stetige Betreuung, die vielen hilfreichen Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen, so dass ich eine eigenständige Forschung betreiben konnte.

Stefan Schlayer danke ich für die technische Betreuung der von mir genutzten Spektrometer und für die gemeinsamen Bastelarbeiten. Prof. Jörg Kärger möchte ich für die Diskussionen über das Zweibereichsmodell danken. Weiterhin gilt mein Dank allen weiteren Mitgliedern der ehemaligen Abteilung Grenzflächenphysik. Insbesondere sollen hierbei Anne-Kristin Pusch, Marcel Gratz, Carsten Horch, Christian Chmelik, Cordula Krause und Rustem Valiullin erwähnt werden.

Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Ralph Seidel und seiner Arbeitsgruppe, welche mir für mehr als ein Jahr einen Arbeitsplatz im Fakultätsgebäude zur Verfügung gestellt haben, sowie Prof. Dr. Jürgen Haase und seiner Arbeitsgruppe, deren NMR Geräte ich für Teile der Messungen nutzen durfte.

Dr. Winfried Böhlmann danke ich für die Hilfestellung bei der Herstellung der Proben, Jörg Lenzner für die Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der porösen Kristalle.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern im Projekt WasserMod bedanken. Hierbei sollen vor allem Prof. Dr. George K. Papadopoulos, Evangelia Pantatosaki und Panagiotis T. Kolokathis von der NTU Athen sowie Dominik Fröhlich, Gerrit Földner und Stefan K. Henninger vom Fraunhofer ISE Freiburg Erwähnung finden.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem BMBF im Rahmen des WasserMod-Projekts (Projekt Nummer 03SF0469A) und der BASF SE im Rahmen des Kooperationsvertrags „Understanding of diffusion and adsorption in BASF proprietary porous materials with the help of NMR“.

Abschließend möchte ich meinen Freunden und meiner Familie für die stetige Unterstützung in den letzten Jahren danken.

## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich,

- dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt und dass die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken in der Arbeit als solche kenntlich gemacht wurden;
- dass alle Personen in der Dissertation genannt wurden, von denen ich bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts Unterstützungsleistungen erhalten habe;
- dass keine weiteren Personen bei der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt waren;
- dass insbesondere nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen wurde und weitere Personen von mir oder in meinem Auftrag weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;
- dass die vorgelegte Arbeit oder Teile daraus weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt wurde;
- dass keine früheren erfolglosen Promotionsversuche stattgefunden haben.

Leipzig, den 05. Juli 2018

---

Tobias Splith